



**Xavier António
Batista Cruz**

**Ajuste de processos fabris na minimização de
defeitos nos vidrados de revestimento de
monoporosa**



**Xavier António
Batista Cruz**

**Ajuste de processos fabris na minimização de
defeitos nos vidrados de revestimento de
monoporosa**

Relatório de estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais (2º Ciclo de Bolonha), realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e supervisão de estágio do Engenheiro António Lamas, Diretor Industrial Geral na Aleluia Cerâmicas, S.A.

À minha família, pelo carinho e dedicação.

o júri

presidente

Professor Doutor João António Labrincha Batista

Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Engenheiro Carlos Américo Almeida Machado Pinto

Especialista, Grestel - Produtos Cerâmicos, S.A.

Professor Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Quero agradecer à Aleluia Cerâmicas, S.A. pela oportunidade de realizar o estágio numa das suas unidades industriais, em especial ao Eng.º António Lamas pela abordagem e pela simplicidade com que se discutiram os assuntos do estágio.

À Universidade de Aveiro, em especial ao departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica pelos recursos disponibilizados nestes cinco anos de curso, quer humanos quer materiais.

Aos recursos humanos da Ceramic pela receção carinhosa que tive ao longo do período de estágio, em particular ao Sr. José Augusto, à Eng.ª Carla Figueiredo e ao Eng.º John Neto. Um agradecimento especial a todos os operários que tornaram o dia-a-dia na Ceramic um sítio único de aprendizagem, em especial ao Sérgio, ao Nuno, ao Sr. Soares, ao Miguel, à Dª Marília e à Dª Élia.

À minha família por todo o apoio e dedicação demonstrada durante estes cinco anos de formação.

A todos os meus colegas de curso que fizeram destes cinco anos uma experiência fantástica, sem vós não seria a mesma coisa.

À Micaela pelo que significas e pelo apoio constante em alturas boas e más da minha vida. Tem sido uma aprendizagem diária.

Um agradecimento especial ao meu orientador, o Professor Pedro Mantas pela fantástica pessoa que foi ao longo de quatro anos nos diversos projetos em que estive inserido, incluindo este estágio.

palavras-chave

destonificação; vidrado; fritada; opacificante; monoporosa

resumo

Este relatório espelha o trabalho desenvolvido ao longo de um estágio decorrido numa das unidades fabris da Aleluia Cerâmicas, S.A., produtora de pavimentos e revestimentos. O objetivo do estágio é identificar e corrigir uma alteração de tonalidade causada na etapa de cozedura dos revestimentos da série SPOONY da empresa.

Aproveitando uma campanha de produção, no início do estágio, onde um dos vidrados que destonifica estava a ser produzido, foram ensaiadas peças com uma dupla aplicação de vidrado. O resultado, após cozedura, desses ensaios permitiu visualizar, por meio de imagens de lupa, que a causa do defeito estaria na diferença de desenvolvimento de uma fase branca no interior da matriz vítrea. Confirmou-se que essa diferença de desenvolvimento da fase branca seria também a causa do defeito entre peças da mesma frente. Foram realizados ensaios que tentassem descrever como esta fase evoluía com a temperatura e se esta aparecia durante o aquecimento ou após o arrefecimento das peças. Mostrou-se que esta é tanto perceptível quanto maior for a quantidade de vidrado presente na peça, que pequenas variações no grau de cozedura das peças influenciam o desenvolvimento da fase e que esta se desenvolve antes do arrefecimento.

Recorreram-se a caracterizações avançadas, nomeadamente SEM, EDS e DRX, para identificar os elementos presentes nestes cristais. Associou-se o desenvolvimento da fase branca à precipitação de cristais de zircão (ZrSiO_4), o opacificante presente na constituição do vidrado, e cristais de petedunnite ($\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$).

Por fim foi testada qual a oscilação máxima em peso de ZrO_2 para que o desenvolvimento dos cristais seja semelhante ao das peças de produção. Foi testado um novo vidrado com uma redução de 0,4 % em peso de ZrO_2 , onde se observou que o defeito se mantinha após cozedura. Não tendo ocorrido nenhuma campanha de produção destes vidrados até ao término do estágio após estes resultados, foram propostas alterações nas condições de queima das peças tendo em conta a minimização do defeito.

keywords

tone change; glaze; frit; opacifier; monoporosa

abstract

This report summarizes the work developed through an internship in one of the industrial factories belonging to Aleluia Cerâmicas, S.A., a wall and floor tile manufacturers. This work's objective is to identify and correct a change in tone in some of the glazes belonging to the SPOONY series happening in the baking process.

Early in the internship, it was decided to test samples manufactured with double glaze thickness, taking advantage of the ongoing production. The results allowed the identification of the tone change's origin. Through a magnifying glass analysis it was possible to link the tone change to a difference in the development of a white phase. This difference was also proved to be the cause of the tone change in regular glaze production units. New tests were made in order to understand how this white phase was developing and if it was appearing in the vitreous matrix while heating or cooling down.

In order to further advance in identifying the white phase, advanced characterizations were needed. These techniques such as SEM, EDS and XRD allowed for a precise association of that white phase to the precipitation of zircon (ZrSiO_4) and petedunnite ($\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$).

Tests were made to determine what was the theoretical mass of ZrO_2 that was possible to change in order to maintain the same pattern as it is in the regular glazes of the SPOONY series. A new glaze was tested with 0,4 % less ZrO_2 weight where the tone change was still observable. Without further production in which those glazes are manufactured, alterations to the baking conditions are proposed in order to minimize the tone change.

Índice geral

Índice de figuras	ii
Índice de tabelas	iii
<i>Introdução</i>	1
1.1. Enquadramento e objetivos do estágio	2
1.2. Apresentação da Ceramic	3
1.3. Produção fabril de revestimento do tipo monoporosa	4
1.3.1. Matérias-primas – Obtenção do granulado	4
1.3.2. Conformação: prensagem	6
1.3.3. Secagem	6
1.3.4. Vidragem e decoração.....	7
1.3.5. Cozedura de monoporosa	10
1.3.6. Seleção e expedição	11
1.4. Vidrados na indústria cerâmica.....	11
1.4.1. Definição e preparação de vidrados	12
1.4.2. Mecanismos de formação de vidros à base de silicatos	12
<i>Integração na empresa</i>	17
2.1. Dia-a-dia produtivo na Ceramic	18
2.2. O forno e o controlo do empeno	24
<i>Caracterização do defeito: materiais e métodos</i>	27
3.1. Preparação de amostras.....	28
3.2. Caracterização de amostras	30
<i>Caracterização do defeito: resultados e discussão</i>	33
4.1. Identificação da origem do defeito: razão para a mudança de cor/tom	34
4.2. Caracterização do defeito: desenvolvimento da fase branca	37
<i>Minimização do defeito: resultados e discussão</i>	53
5.1. Distinção entre as referências da série SPOONY	54
5.2. Propostas de minimização do defeito	59
<i>Conclusões do estágio e trabalho futuro</i>	63
<i>Referências Bibliográficas</i>	67

Índice de figuras

Figura 1 – Amostras de produção onde é possível observar-se a gradação de tonalidade.....	2
Figura 2 – Esquema da produção de pavimentos e revestimentos não vidrados, por bicozedura e por monocozedura (adaptado de [4]).	5
Figura 3 – Linha de vidragem em funcionamento usando uma campânula como aplicador do vidrado. [5].....	8
Figura 4 – Linha de vidragem em funcionamento usando uma fieira como aplicador do vidrado. [6]	8
Figura 5 – Decoração pelo método rotocolor. [7]	9
Figura 6 – Curvas típicas de cozedura de revestimento monoporosa. [3].....	11
Figura 7 - Arranjo espacial dos tetraedros de SiO_4^{4-} . Em (a) observa-se esse arranjo numa estrutura de quartzo e em (b) observa-se esse arranjo numa matriz vítrea (retirado de [10]).	13
Figura 8 - Esquema da inserção de catiões sódio na estrutura desordenada de tetraedros SiO_4^{4-} (retirado de [10]).	14
Figura 9 – Fenómeno da perda de translucidez num vidro com a inserção de fases cristalinas ou vítreas com índices de refração diferentes, na matriz vítrea principal (retirado de [9]).	14
Figura 10 - Transformação de um estado metaestável com a adição de energia para um estado mais estável (retirado e editado de [11]).	16
Figura 11 – Ilustração de uma peça decorada, pertencente à série SPOONY. [1]	23
Figura 12 - Ilustração de um tabuleiro e faixa montados após corte, pertencentes à série SPOONY. [1].....	24
Figura 13 – Esquema dos tipos de deformação permanente possíveis após cozedura. [13]	26
Figura 14 – Modo manual de humedificação da pasta. Em (a) mostra-se como se usou a esponja. Em (b) mostra-se o aspeto da pasta húmida.	28
Figura 15 – Modo manual de aplicação de engobe. Em (a) mostra-se o vazamento vertical. Em (b) mostra-se o aspeto da pasta engobada seca.	28
Figura 16 – Modo manual de vidragem. O vidrado usado neste caso é o R661 SNUG. Em (a) mostra-se o vazamento vertical. Em (b) mostra-se o aspeto da amostra pronta a cozer.	29
Figura 17 – Exemplo de cacharreta e o resultado da sua utilização na aplicação de vidrados.	29
Figura 18 - Curvas normais de cozedura usadas no tratamento térmico das amostras.	30
Figura 19 – Comparação visual da cor entre amostras com uma passagem na campânula (1x) e duas passagens na campânula (2x). Trata-se de amostras da referência R661 SNUG.....	35
Figura 20 – Comparação entre as áreas de vidro corado entre as peças “1x” e “2x” (imagens de lupa com uma ampliação de 35x).	35
Figura 21 – Comparação da área de vidro corado exposta nas peças “1” e “5” (imagens de lupa com uma ampliação de 35x).	36
Figura 22 – Secção da amostra “5” onde se observa a distribuição aleatório da fase branca ao longo da espessura do vidrado.	37
Figura 23 – Secção da amostra “2x” onde se observa uma zona de aparecimento comum da fase branca ao longo da espessura do vidrado.	38
Figura 24 – Superfície do vidro R661 SNUG cozido a 1100 °C durante 45 minutos onde se observa uma redução da quantidade de fase branca na aresta lateral da amostra. Imagem com ampliação 16x.	39
Figura 25 – Superfície do vidro R661 SNUG cozido a 1200 °C durante 45 minutos onde se observa uma redução completa da fase branca na aresta lateral da amostra. Imagem com ampliação 35x.	39
Figura 26 – Zona intermédia da amostra R661 1200 °C entre a pasta e o vidrado, onde é notória a infiltração do vidrado na pasta.	40
Figura 27 – Secção de uma amostra R661 cozida a 1200 °C com aplicação de engobe, onde é observável que não há infiltração do vidrado na pasta.	41
Figura 28 – Micrografia da seção da amostra “2x”.	42
Figura 29 – Micrografia da seção da amostra “2x” onde o contraste foi ajustado de forma a serem visíveis zonas mais claras.	42
Figura 30 – Micrografias com foco em diferentes materiais dentro da matriz vítrea da amostra “2x”.	43
Figura 31 - Mapas de análise química local das micrografias da amostra “2x” com identificação dos elementos químicos Si, Al, Zn, Zr, Ca, Pr e Ba.	44

Figura 32 – Análise química por EDS do vidro da amostra "2x", com identificação dos elementos Zr e Pr.	45
Figura 33 – Difratoograma do corante amarelo usado na referência R661 SNUG onde foram identificadas as fases cristalinas do zircão e da zircónia.	46
Figura 34 – Micrografias de seção da amostra R661 1100 °C onde é possível observar zonas claras no vidrado em (a) e o hábito cristalino dos cristais em (b).	47
Figura 35 – Micrografia mostrando as áreas onde se efetuaram as análises químicas locais.	48
Figura 36 – Espectro resultante da análise química (EDS) à zona branca.	48
Figura 37 – Espectro resultante da análise química (EDS) à zona escura.	49
Figura 38 – Difratoograma da frita cozida usada nas referências em estudo.	50
Figura 39 – Difratoograma à frita crua usada nas referências em estudo.	51
Figura 40 – Resultado do ensaio de arrefecimento rápido (à direita) e comparação com peça de produção (à esquerda). É mostrado que o desenvolvimento dos cristais acontece durante o aquecimento na cozedura.	52
Figura 41 - Cores de catálogo das referências da série SPOONY que usam a frita 425 na sua composição. [1]	54
Figura 42 - Comparação entre uma amostra de produção e outra de decoração usando como vidro a referência R660. Observa-se a diferença na quantidade de fases brancas na amostra de 3º fogo dando origem a uma coloração branca.	55
Figura 43 – Comparação entre as fritas 425 e 426 cozidas na Universidade. Observa-se o desenvolvimento da frita 425 para um vidrado mate enquanto que a frita 426 continua um vidrado brilhante.	56
Figura 44 – Comparação entre as fritas 425 e 426 cozidas na Ceramic. Observa-se um desenvolvimento semelhante das fritas em termos de brilho mas o desenvolvimento das fases brancas é superior na frita 425.	56
Figura 45 – Ensaio determinadores da percentagem de opacificante máxima a retirar à referência de forma a manter o padrão. Observa-se que o desenvolvimento da fase branca para ambas as amostras é semelhante à peça de referência.	58
Figura 46 – Ensaio do vidrado com 4,6 % em peso de opacificante. Estão representadas as peças cozidas na zona central e lateral do forno de rolos. Verifica-se que a redução da percentagem de opacificante é insuficiente para corrigir o defeito e que este permanece após queima.	59

Índice de tabelas

Tabela 1 - Óxidos, as suas funções e matérias-primas usados na preparação de vidrados [8,9]. .	15
Tabela 2 – Resultados da medição da cor usando o espaço de cor L*a*b*.....	36
Tabela 3 – Percentagens atómica e de peso dos elementos identificados na análise química à zona branca.....	49
Tabela 4 – Percentagens atómica e em peso dos elementos identificados na análise química à zona escura.	49
Tabela 5 - Fritas usadas nos compostos de cada referência. Códigos a vermelho assinalam as referências problemáticas.	54

Capítulo 1

Introdução

1.1. Enquadramento e objetivos do estágio

O relatório que se segue reflete o trabalho desenvolvido ao longo do estágio curricular na unidade industrial Ceramic, pertencente à Aleluia Cerâmicas, S.A.. Este estágio foca a identificação e minimização de gradações de tonalidade, ou destonificação, nos vidros de algumas séries de revestimento da empresa.

Ao colocarem-se peças a cozer transversalmente no forno de rolos, as posicionadas nas zonas laterais do forno após cozedura apresentam uma tonalidade diferente (tons de amarelo na série em estudo). Um exemplo desta destonificação é apresentado na figura 1. Como consequência, algumas das cores obtidas nas extremidades laterais do forno não são aceites na etapa de escolha e é-lhes atribuída uma classificação inferior à de primeira escolha. Na figura 1 as peças foram numeradas 1 e 5 porque o formato destas, 20 cm de largura por 50 cm de comprimento ou 20x50 cm, permite que sejam alimentadas 10 peças ao forno por frente, uma vez que o forno no qual este formato é produzido apresenta uma largura útil de dois metros. Dessa forma e neste caso, as peças que apresentam a maior gradação de tonalidade entre si são as numeradas 1 e 5 e 6 e 10. De forma a garantir que a produção destas séries mantém-se com a maior percentagem de artigos de 1ª escolha, reduziu-se o número de peças alimentadas ao forno de 10 para 6. Esta alteração, não impedindo o defeito da destonificação, reduz o gradiente entre as peças laterais e centrais sendo mais difícil e quase impercetível perceber que o defeito está presente.



Figura 1 – Amostras de produção onde é possível observar-se a gradação de tonalidade.

Como caso de estudo para este trabalho, apenas uma série de produtos foi caracterizada, uma série de produtos de brilho com o nome SPOONY. As referências problemáticas apresentadas têm como códigos: *R661 SNUG*, *R667 DEWY* e *R668 CHILLY*.

Sendo este trabalho o reflexo de um estágio curricular, à parte dos objetivos principais mencionados, o estágio teve como objetivos secundários a integração do estagiário no dia-a-dia do chão de fábrica da empresa em todos os seus setores, desde a receção da matéria-prima até à etapa de escolha e embalamento, objetivo esse que foi complementado pela transferência de conhecimentos não só por parte da direção industrial mas também pelos colaboradores da empresa.

Este relatório está então dividido em 6 capítulos: o primeiro capítulo com o objetivo de introduzir o leitor para a temática do trabalho bem como alguns parágrafos de orientação técnica no qual todo o trabalho se baseou; o segundo capítulo sumaria aquelas que foram as atividades de estágio, desde o acompanhamento das várias secções de produção da empresa ao acompanhamento mais específico da máquina que é o forno de rolos e da cozedura das peças; o terceiro capítulo apresenta quais foram os materiais usados na caracterização do defeito e quais os métodos usados para tal; o quarto capítulo descreve quais foram os principais resultados da caracterização do defeito e de que forma se chegou à identificação da causa do defeito; o quinto capítulo apresenta, baseado nos resultados e discussão do capítulo anterior, os materiais e resultados daqueles que foram os ensaios realizados na tentativa de minimização desde defeito aquando a produção da série SPOONY na empresa; o sexto capítulo resume e encerra este relatório ao expor as principais conclusões deste trabalho.

1.2. Apresentação da Ceramic

A **Ceramic** é uma unidade industrial, pertencente à Aleluia Cerâmicas, S.A., dedicada à produção de pavimento e revestimento em grés porcelânico e monoporosa, respetivamente. Esta começou a sua atividade empresarial em 1979 como Ceramic – Mosaicos Cerâmicos, produtora de revestimento e como uma empresa autónoma. No ano de 2004 passou a integrar a empresa Apolo Cerâmicas, S.A., produtora de pavimento, e a empresa Comporcer, Lda, prestadora de serviços na área da gestão, contabilidade e recursos humanos, resultando na mudança de nome para CeramicApolo – Indústria Cerâmica, S.A.. Em Janeiro de 2006, ocorreu a fusão da sociedade Aleluia, Cerâmica, Comércio e Indústria, S.A. na CeramicApolo – Indústria Cerâmica, S.A.,

nascendo assim a Aleluia Cerâmicas, S.A. [1]. A Aleluia Cerâmicas produz quatro marcas sendo elas a Ceramic, a Keratec, a Viúva Lamego e a DreamCer. A Ceramic é a marca da Aleluia Cerâmicas que contempla as peças de pavimento e revestimento de maior dimensão. A marca Keratec contempla todas as peças produzidas em porcelanato extrudido. A DreamCer reflete os produtos da Aleluia Cerâmicas que representam a inovação no *design* da empresa, sendo a mais recente marca da Aleluia Cerâmicas. A Viúva Lamego é a marca de azulejaria tradicional onde o trabalho manual é intrínseco na fábrica desde 1849 [1].

A unidade industrial Ceramic apresenta uma faturação anual próxima de 2,5 M€ e está situada na Zona Industrial da Mota na Gafanha da Encarnação, concelho de Ílhavo. Hoje conta com 126 trabalhadores e com uma capacidade de produção de 4200 m²/dia de pavimento e de cerca de 6000 m² de revestimento/dia.

1.3. Produção fabril de revestimento do tipo monoporosa

O nome monoporosa pode ser dividido nas suas duas componentes, **mono** e **porosa**. A componente **mono** identifica o processo de monocozedura, onde é subentendido que tanto a consolidação do suporte cerâmico como a fusão do vidrado, que conclui o acabamento de uma peça de monoporosa, são realizados numa só etapa de cozedura, cuja duração deve ser inferior a 60 minutos, para formatos pequenos (10x10 e 20x20 por exemplo), e entre os 60 e os 70 minutos para formatos maiores (30x60, 30x90 por exemplo) [2,3]. A componente **porosa** indica que a peça final após cozedura irá ter alguma porosidade aberta, o que confere à peça uma menor densidade e proporciona uma maior aderência às colas.

1.3.1. Matérias-primas – Obtenção do granulado

A monoporosa apresenta, de uma forma geral, o mesmo tipo de processo fabril que os outros produtos da cerâmica tradicional, isto é, todo o processamento das matérias-primas, desde a sua receção até à seleção do produto final, passando pela obtenção do granulado, prensagem, secagem das peças conformadas, vidragem e cozedura. A figura 2 apresenta um esquema, que pode ser associado às marcas da Aleluia Cerâmicas, S.A., referente ao processo de produção de pavimentos e revestimentos a partir da receção das matérias-primas cerâmicas e dos vidrados [4].

Nesta figura é referido o tratamento às matérias-primas. Na Aleluia Cerâmicas, S.A. as formulações chegam porém às unidades industriais da zona de Aveiro fornecidas por terceiros.

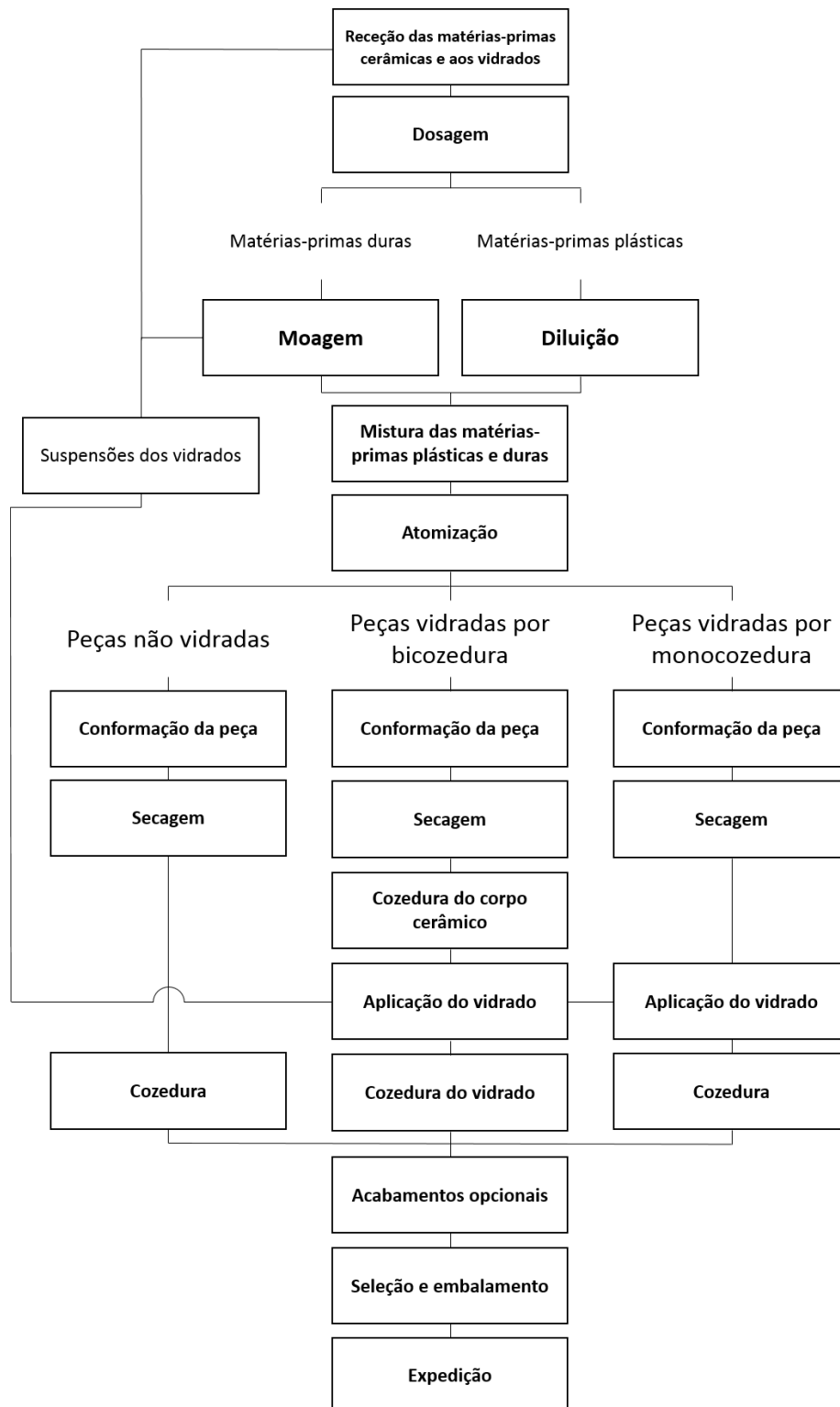


Figura 2 – Esquema da produção de pavimentos e revestimentos não vidrados, por bicozedura e por monocozedura (adaptado de [4]).

1.3.2. Conformação: prensagem

Para dar forma a uma peça, a partir do pó atomizado, é usado o processo de **prensagem uniaxial**. Este é um processo com automatização e índices de produtividade elevados e pode ser resumido a quatro passos: o enchimento da matriz; a aplicação da energia (força de compactação); o alívio da força de compactação; e a extração da peça em verde.

A pasta é alimentada à prensa até que a quantidade certa de pó encha o volume com a forma a prensar (matriz). De seguida, hidraulicamente, é aplicada pressão por intermédio de um punção, ou cepo^[2], cujas forças de aplicação deverão representar o intervalo 24,5 – 29,4 MPa [2]. Esta pressão força as partículas a sofrer rearranjo, resultando num corpo preformado cuja resistência à flexão em verde deverá ser de 0,78 – 0,98 MPa [2]. Após a pressão aplicada ao pó e a obtenção da resistência à flexão desejada, o punção ou cepo é levantado aliviando a pressão na peça. Por fim, a base da matriz levanta, a peça é retirada do molde e despachada para a secção de secagem. E assim acaba um ciclo de prensagem.

Na prensagem, ajustando a pressão aplicada, é possível ajustar a densidade em verde das peças. A densidade em verde das peças é desejada a mais alta possível para garantir a resistência mecânica que lhes permitam ser transportadas até ao secador sem que estas se quebrem. É uma das características das peças que podem ser alteradas com consequência no posterior processamento, como a vidragem e a cozedura.

1.3.3. Secagem

Após a etapa de prensagem segue-se a secagem, uma etapa delicada para qualquer produto cerâmico. A humidade residual dos pós, após conformação, cerca de 5 – 6 %, continua presente. Às perdas de água envolvidas nesta etapa estão associadas retrações volúmicas que, em paralelo com os gradientes térmicos no interior do secador, geram o aparecimento de tensões mecânicas suscetíveis de criar defeitos nas peças, tais como deformações e fissuras.

Mudanças nas características das peças, como a sua densidade em verde, alteram o valor referente à humidade crítica das mesmas levando à necessidade de alteração das condições de secagem. No caso de não serem alteradas existe o risco do aparecimento de defeitos que tornam as peças inutilizáveis, descritas anteriormente.

No caso da conformação de pasta monoporosa, esta é inteiramente feita, nesta indústria, por prensagem de pó atomizado. O pó atomizado apresenta valores de humidade residual inferiores ao valor crítico de humidade para este tipo de pasta.

1.3.4. Vidragem e decoração

Tratando-se de um produto cuja aparência estética é o fator determinante para o cliente, é imperativo que os revestimentos em monoporosa sejam acabados com efeitos coloridos e padrões. Estes efeitos são conseguidos em duas etapas: a etapa de vidragem, onde é aplicada na peça uma camada de vidro que irá garantir brilho, homogeneização da superfície e cor se desejado, e a etapa de decoração, onde são adicionados efeitos coloridos ou de relevo através de um veículo serigráfico.

A etapa de vidragem pode ser dividida em três passos gerais: humidificação ligeira da zona a vidrar; aplicação do engobe; e a aplicação do vidro. Os vidrados e engobes são aplicados nas peças sob a forma de suspensões aquosas. Por isso a primeira etapa deste processo trata de humedecer ligeiramente a peça para se garantir que, quando o engobe ou o vidro for aplicado, a peça não absorva excessivamente e de forma diferencial a água dessas suspensões, garantindo uma uniforme adesão do vidro e do engobe. A utilização de um engobe pode ser justificada pela necessidade de branquear a superfície da peça, de forma a conseguir-se efeitos visuais mais nítidos com o vidro, ou em muitos casos as diferenças entre coeficientes de dilatação térmica da pasta e vidro são demasiado elevadas para os cozer juntos, havendo a necessidade de colocar uma interface que atenuar essas diferenças. É importante que os coeficientes de dilatação térmica sejam decrescentes na ordem peça-engobe-vidro para que os engobes e vidros não sofram tensões de tração durante o arrefecimento no forno.

No mundo industrial existe atualmente uma forma predominante de se aplicar um vidro em revestimentos: pela campânula. Existe, no entanto, a possibilidade de vidrar com uma fieira, uma tecnologia com alto desgaste, mais antiga. Ambas fazem uma aplicação por cortina. A grande diferença entre estes dois equipamentos está na forma como a suspensão de vidro é trazida até à peça. Nas fieiras, devido ao peso da suspensão que é mantida na vertical, cria-se pressão à saída da fieira devido ao aperto desta. Esta pressão não afeta, de forma visível, a velocidade de queda da suspensão mas acelera o processo de desgaste da fieira à saída desta. Nas campânulas, as suspensões são trazidas até ao topo da campânula e caem até à peça por ação da força gravítica ao longo da campânula e não através de um orifício. As campânulas são a tecnologia mais usada pois o facto de a suspensão escorrer por esta numa área maior,

não lhe está associado um elevado desgaste do equipamento, assim como a maior facilidade no ajuste da massa total aplicada sobre cada peça. As figuras 3 e 4 representam uma campânula e uma fieira de vidragem numa linha de produção em funcionamento, respetivamente.



Figura 3 – Linha de vidragem em funcionamento usando uma campânula como aplicador do vidrado. [5]

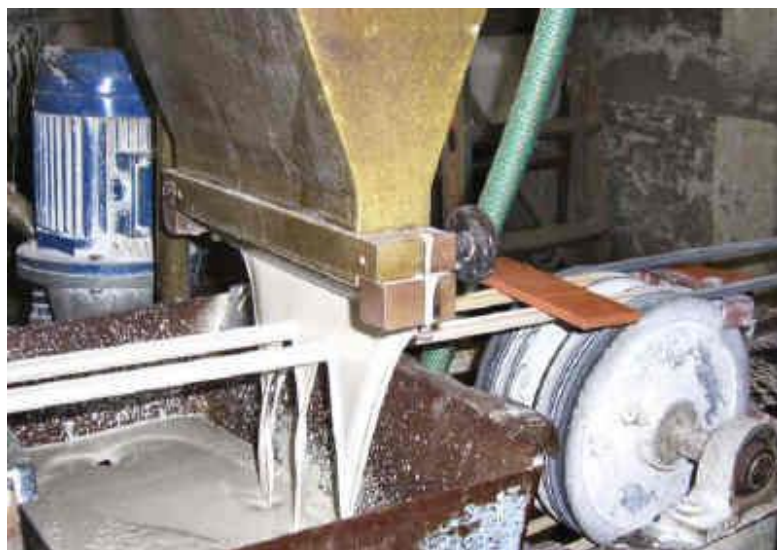


Figura 4 – Linha de vidragem em funcionamento usando uma fieira como aplicador do vidrado. [6]

A uniformidade da camada de vidrado é muito dependente da uniformidade da camada de engobe. Estas características são a distribuição de tamanhos de partícula nas

suspensões, a viscosidade cinemática da suspensão e a velocidade a que a peça é transportada na linha no momento da aplicação.

Após a aplicação do vidrado é, por vezes, aplicada decoração. A decoração, em cerâmica, confere efeitos coloridos e padrões à superfície das peças vidradas. É aplicada, de forma geral, por três métodos: por rotocolor; por impressão digital; e por serigrafia.

As aplicações pelo método *rotocolor* consistem numa impressão com um rolo em silicone onde existem alvéolos que transportam a tinta até às peças. As perfurações são os orifícios onde a tinta se aloja e ao rolar sob a superfície da peça deixa o desenho bidimensional pretendido. A figura 5 mostra uma linha em funcionamento a usar este método.

A impressão digital em cerâmica utiliza o mesmo tipo de tecnologia que as impressoras convencionais de impressão em papel, na medida em que são usados jatos de tinta para desenhar em toda a superfície de uma peça. É um processo sujeito a desenhos bidimensionais, à semelhança do método rotocolor.

A serigrafia em cerâmica trata de aplicar, através de ecrãs, a conjugação de tintas que irão dar origem ao efeito ou cor desejados. Este é o método mais utilizado para decorações com relevo onde a sobreposição de tintas pode criar relevo na peça após tratamento térmico. À semelhança da impressão digital, utiliza veículos serigráficos compostos de suspensões orgânicas pigmentadas



Figura 5 – Decoração pelo método rotocolor. [7]

Os efeitos dos vidrados e da decoração são resultado de um conjunto de parâmetros iniciais que influenciam a condição do produto final, nomeadamente o tipo de corante e pigmento utilizados ou a densidade da suspensão no qual estes estão inseridos (influencia a intensidade da cor final após queima). As próprias matérias-primas corantes são alteradas nos casos em que a composição destas reaja de forma negativa para a cor e tonalidade objetivo. A granulometria das matérias-primas corantes é responsável pela cor final e afeta a reatividade destas com a temperatura e atmosfera no momento de maturação dos vidrados.

1.3.5. Cozedura de monoporosa

Após as etapas de vidragem e decoração segue-se a cozedura. Como já foi referido, à monoporosa exige-se, por norma, que seja cozida em tempos inferiores a 60 min para formatos pequenos e até 70 minutos para formatos maiores. A figura 6 representa curvas típicas de cozedura de revestimento monoporosa [3].

Durante a cozedura ocorrem reações que afetarão não só o suporte cerâmico como o engobe e o vidrado. Para saber-se quais as taxas de aquecimento adequadas ou as temperaturas ideais de reação, são necessárias análises térmicas prévias, tais como as análises térmicas gravimétrica, diferencial e dilatométrica, para se construir uma curva de cozedura que se adeque ao produto a cozer. Analisando a figura 6 é possível observar um patamar entre 800 e 900 °C. Este permite que todas as matérias-primas se decomponham incluindo as matérias-primas carbonatadas. A temperatura à qual se espera que ocorram todas as decomposições de matérias-primas da pasta ronda os 900 °C, sendo os carbonatos os mais tardios a decompôr e, por isso, é necessário que a temperatura de amolecimento do vidro seja superior a 900 °C. Isto para que haja toda a libertação de gases dessas decomposições sem risco de aumento de pressão interna na peça, aparecimento do coração negro excessivo ou da incorreta afinação do vidrado (minimização da quantidade de bolhas presentes no vidrado após arrefecimento). Após esta fase, as peças são levadas à temperatura de queima (1100 - 1150 °C) onde se dá a maturação rápida do vidro e a completa remoção dos gases de decomposição da pasta. Segue-se um rápido arrefecimento até ~650 °C e posterior arrefecimento mais lento devido à transformação $\beta \rightarrow \alpha$ do quartzo a 573 °C.

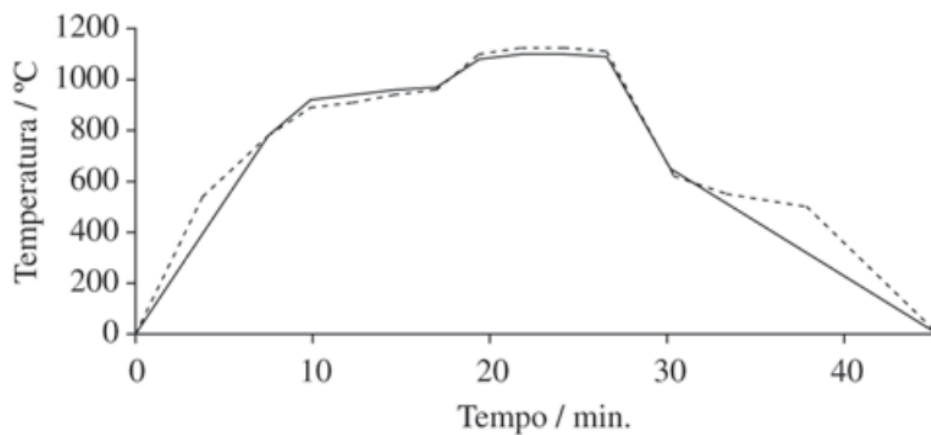


Figura 6 – Curvas típicas de cozedura de revestimento monoporosa. [3]

Tratando-se de monoporosa, todas as possíveis alterações do processo fabril, como resolução de algum problema que esteja a ser influenciado por temperatura, atmosfera ou pressão, vão ocorrer na etapa de cozedura. Uma das formas de alterar as condições a que as peças estão sujeitas (taxa de aquecimento, tempo total de queima, temperatura de cozedura e a taxa de arrefecimento), está na alteração parcial da curva de cozedura.

1.3.6. Seleção e expedição

Após a cozedura, algumas das peças podem sofrer um acabamento, como retificações. Terminado este processamento, são levadas todas as peças à escolha e controlo de qualidade, onde são controlados critérios fixados por normas que envolvem parâmetros dimensionais, como as dimensões e deformações destas, e onde, dependendo do nível de qualidade, lhes são atribuídas geralmente três categorias: 1ª escolha; 2ª escolha; e caco. Cada uma destas categorias tem uma finalidade sendo a 1ª escolha naturalmente o produto de maior valor acrescentado bruto, a 2ª escolha o produto que apresente defeitos visíveis mas não avassaladores e o caco representa as peças que, devido a defeitos na produção, foram tornadas inutilizáveis. Após ser categorizado, o material é embalado consoante essa categoria, armazenado e expedido.

1.4. Vidrados na indústria cerâmica

Os revestimentos e pavimentos cerâmicos são constituídos por um suporte cerâmico, e na maioria das vezes, uma camada fina de um material vítreo. Este denomina-se vidrado pela sua aparência vítrea e por ser usado como uma camada de acabamento às

peças em que é aplicado (camada superficial). A sua utilização prende-se por razões estéticas mas também pelas propriedades que advém a sua utilização.

1.4.1. Definição e preparação de vidrados

Existem dois tipos de vidrados aplicáveis na indústria cerâmica, fritas e esmaltes [8]. Estes diferem na sua composição, sendo as fritas os vidrados cujo objetivo é conferir brilho e transparência. São considerados esmaltes todos os vidrados que apresentem um certo nível de opacidade, podendo ser brilhantes. A opacificação é geralmente conseguida com a inserção de materiais ditos opacificantes na composição da base neutra (frita), geralmente silicato de zircónio (zircão), óxido de estanho ou óxido de titânio (titânia) [8].

Dependendo da gramagem utilizada em cada peça, os vidrados atingem espessuras entre 200 e 300 μm , sendo principalmente formados por uma matriz vítrea (no caso de fritas) ou constituídos por 80 a 90 % de matriz vítrea sendo o restante peso ocupado por fases cristalinas (opacificantes ou pigmentos) [9].

As bases neutras (fritas) são materiais preparados a alta temperatura [9] ($\sim 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) a partir de matérias-primas cristalinas. Estas são fundidas e arrefecidas bruscamente, dando origem ao material vítreo. Reduz-se de seguida o tamanho de partícula deste material para que, misturando-o com os corantes e com os aditivos de moagem, se obtenha no final os compostos (bases neutras + corantes + aditivos). Os compostos são fornecidos às empresas na forma de suspensão (moagem pré-efetuada) ou na forma de grãos grosseiros (por moer e diluir).

Além da camada de vidrado aplicada nas peças, é necessário em grande parte destas aplicações ser-se aplicada uma outra camada, intermédia, denominada de engobe. O engobe apresenta, por definição, um comportamento térmico intermédio entre a pasta (suporte cerâmico) e o vidrado de forma a atenuar as diferenças de dilatação térmica entre ambos minimizando possíveis deformações e defeitos no produto final; e obter-se um substrato branco e opaco que permita que o vidrado se desenvolva com as cores pretendidas.

1.4.2. Mecanismos de formação de vidros à base de silicatos

Na indústria cerâmica, os vidrados resultantes da fusão das fritas e esmaltes são materiais cuja matriz vítrea é composta maioritariamente por sílica. Quando as matérias-primas são levadas à temperatura de fusão, existem distinções a fazer nestas mesmas

matérias-primas quanto às suas funções. São cinco os tipos de função que uma matéria-prima pode ter aquando da formação de um material vítreo: os vitrificantes; os fundentes; os estabilizadores; os opacificantes; e os desvitrificantes. [8]

Os vitrificantes são os materiais responsáveis pela criação da estrutura vítrea no momento do arrefecimento. Existem quatro óxidos conhecidos pela criação de materiais vítreos após arrefecimento: de silício, germânio, boro, e fósforo. [10] O óxido de silício é o vitrificante usado em toda a indústria vidreira (vidro comum e vidrados) o qual, graças ao arrefecimento brusco, sofre uma alteração no seu arranjo espacial [10], como é mostrado na figura 7.

Os fundentes e os estabilizadores, também referidos como modificadores de rede [10], são os materiais cujos catiões são inseridos na rede, alterando ligações como as pontes de oxigénio, forçando mudanças na estrutura que alteram a temperatura de fusão, a viscosidade a essas temperaturas, a resistência mecânica e química após arrefecimento, etc [10]. Um exemplo deste tipo de inserção é esquematizado na figura 8 se mostra a quebra de pontes de oxigénio para a inserção do ião sódio na estrutura.

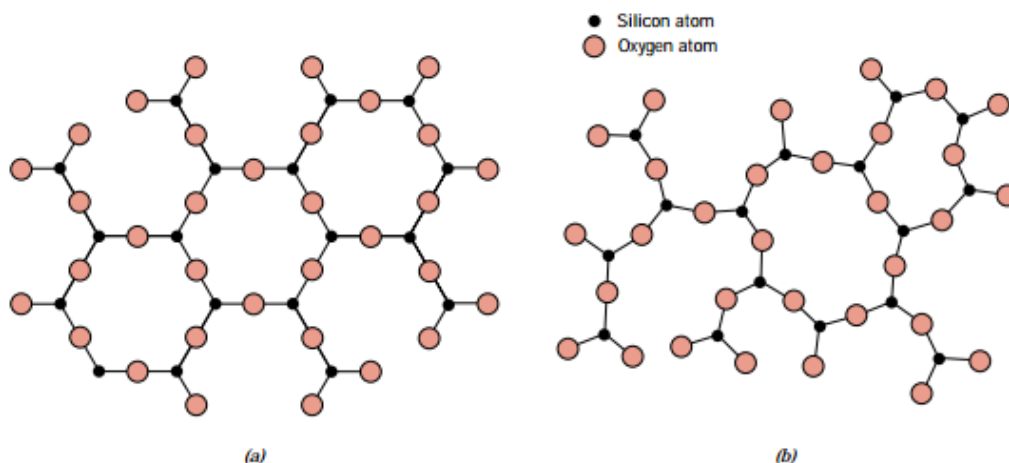


Figura 7 - Arranjo espacial dos tetraedros de SiO_4^{4-} . Em (a) observa-se esse arranjo numa estrutura de quartzo e em (b) observa-se esse arranjo numa matriz vítrea (retirado de [10]).

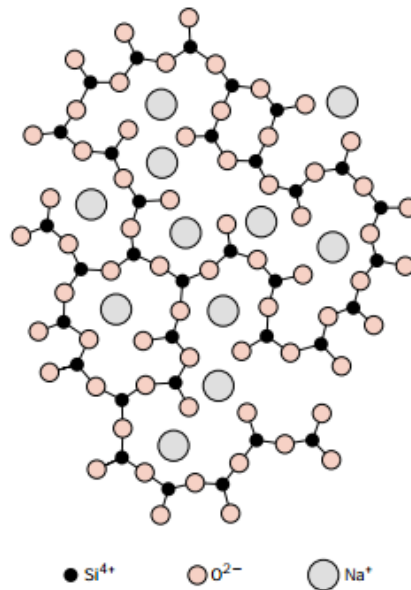


Figura 8 - Esquema da inserção de cátions sódio na estrutura desordenada de tetraedros SiO_4^{4-} (retirado de [10]).

Os opacificantes são os materiais usados com o propósito de formarem partículas de origem cristalina dentro da matriz vítrea, alterando a forma como a luz é dispersa através do vidro, tornando um vidro brilhante num vidro opaco (figura 9). Estes podem estar presentes no composto que irá dar origem ao esmalte (como partículas que não fundem com a temperatura) ou diluídos na frita, onde, devido à insolubilidade desses materiais na matriz vítrea, precipitam durante a cozedura.

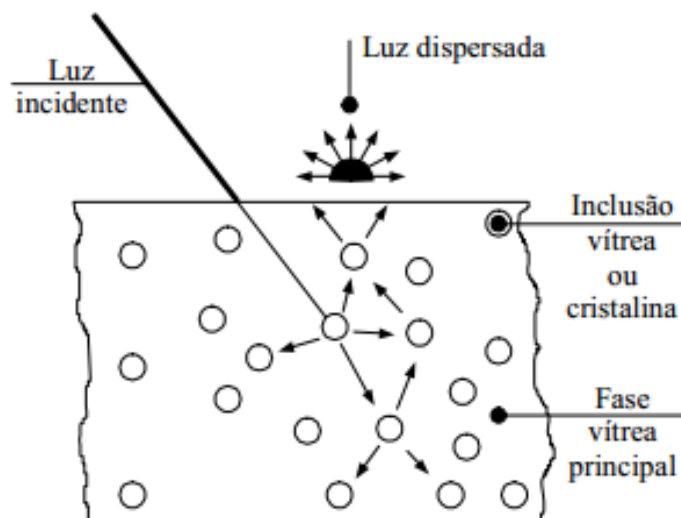


Figura 9 – Fenómeno da perda de translucidez num vidro com a inserção de fases cristalinas ou vítreas com índices de refração diferentes, na matriz vítrea principal (retirado de [9]).

Os desvitrificantes são os materiais inseridos na base neutra (frita) que cristalizam durante a cozedura sob a forma de silicatos [9]. Estes, juntamente com os opacificantes, são responsáveis pela produção de vidros do tipo mate. As fases cristalinas mais comuns neste tipo de desvitrificação são: o silicato de zinco, o silicato de cálcio (wollastonite) e os silicatos de cálcio e alumínio, gelenite e anortite [9].

A tabela 1 mostra os óxidos, as suas principais funções na composição do vidrado e as principais matérias-primas usadas para a inserção desses óxidos no vidrado.

Tabela 1 - Óxidos, as suas funções e matérias-primas usados na preparação de vidrados [8,9].

<i>Materiais usados nos vidrados da indústria cerâmica</i>		
Óxido	Função	Matérias-primas utilizadas para a sua inserção
SiO_2	vitrificante	quartzo; feldspatos, caulino
B_2O_3	vitrificante e fundente	ácido bórico; bórax; colemanite
Na_2O	fundente	feldspatos; bórax; Na_2CO_3 ; NaCl
K_2O	fundente	feldspatos; KNO_3
PbO	fundente e estabilizador	mínio (Pb_3O_4); litargírio (PbO)
Li_2O	fundente	feldspatos; Li_2CO_3
CaO	estabilizador e desvitrificante	wollastonite; $CaCO_3$; feldspatos; dolomite
BaO	estabilizador e desvitrificante	$BaCO_3$
MgO	estabilizador e desvitrificante	$MgCO_3$; talco; Dolomite
Al_2O_3	estabilizador	alumina; bauxite; caulino; feldspatos
ZnO	estabilizador e desvitrificante	óxido de zinco
ZrO_2	opacificante	zircão
SnO_2	opacificante	óxido de estanho
TiO_2	opacificante e desvitrificante	óxido de titânio; rutilo

Não há uma diferença significativa entre as definições de opacificantes e desvitrificantes, sendo esta diferença a quantidade necessária destes materiais na matriz vítrea para que ocorra cristalização. A cristalização ocorre devido ao processo termodinâmico de redução de energia livre do sistema. As fritas são materiais preparados a partir de estruturas cristalinas diversas, que depois da fusão e arrefecimento rápido, transformam-se numa estrutura vítrea. O processo de arrefecimento rápido na preparação de uma fritas reduz a energia livre do sistema, mas caso não seja arrefecida rapidamente, esta cristaliza por completo. A redução de energia livre na primeira fase

resulta num produto final que é uma estrutura metaestável, porque se se fornecer energia ao sistema a partir desse estado (estado ativo) este tenderá para a transformação num produto cuja energia livre é inferior (figura 10). O estado ativo corresponderá ao estado metaestável onde se inicia a formação dos cristais (opacificantes ou desvitrificantes) e o estado final corresponderá à matriz vítrea com os cristais formados.

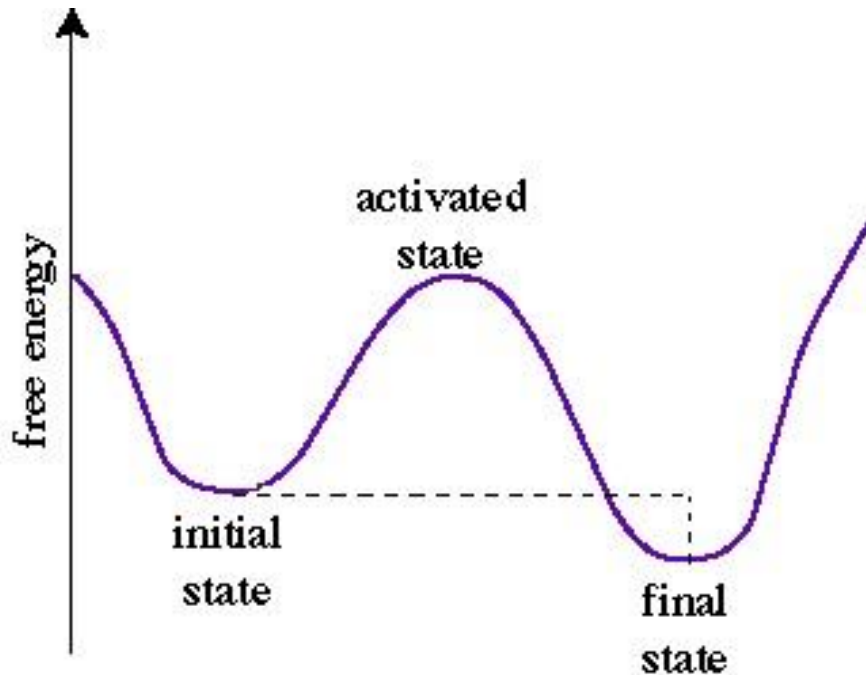


Figura 10 - Transformação de um estado metaestável com a adição de energia para um estado mais estável (retirado e editado de 11).

Capítulo 2

Integração na empresa

A série de produtos em estudo SPOONY, constituída por vários padrões coloridos ou referências, não é produzida diariamente na Ceramic. Como tal, parte do tempo passado nas instalações da empresa foi ocupado na integração do seu dia-a-dia produtivo e em acompanhamentos específicos de processos unitários da indústria de pavimento e revestimento, como é o caso da vidragem, retificação, corte e decoração. Numa fase posterior foi dada maior relevância ao forno, desde o estado de pressão no interior deste, o controlo de chama feito eletronicamente, as etapas de aquecimento/arrefecimento e por último a cozedura e controlo de empeno.

2.1. Dia-a-dia produtivo na Ceramic

Parte da integração do estagiário na empresa passou pelo acompanhamento individual de todas as secções da fábrica, direta ou indiretamente ligadas ao seu processo produtivo.

As pastas (revestimento e pavimento) transformadas na Ceramic são fornecidas por terceiros e por isso a secção associada ao processamento de pó trata de acompanhar a sua receção, retirar uma amostra do pó recebido para controlo de humidade e assegurar que todos os autómatos, que garantem o correto transporte do pó para os respetivos silos, funcionem nas condições devidas. Existem duas plataformas com silos de armazenamento de pó, uma para o armazenamento de pasta para peças de revestimento (monoporosa) e um para a pasta que dará origem a peças de pavimento (grés).

O pó é transportado dos silos para a alimentação das prensas. A prensagem é um dos processos mais sensíveis neste tipo de indústria visto que muitos dos possíveis defeitos que são originados nesta fase apenas são perceptíveis após a cozedura das peças. Esses defeitos podem incluir: a prensagem de um aglomerado de pó na peça em cru, implicando a prensagem de ar ocluído no aglomerado, dando origem ao defeito chamado de “inflado” onde esse ar ao expandir devido ao calor dentro de forno cria fissuras na superfície das peças tornando-as inutilizáveis; a prensagem de peças cuja matriz ou cunho apresentam danos físicos resultando em alterações dimensionais não desejadas ou arrancamentos nas peças em cru chamado de “esmurrado”, sendo estes tipos de defeitos mais problemáticos na produção de pavimento, uma vez que a pasta de grés fornecida apresenta uma retração verde-cozido de cerca de 8 % ao contrário da produção de revestimento onde a retração da pasta de monoporosa é de cerca de 0,3 %, valores fornecidos pelo laboratório da fábrica.

Devido a estes possíveis defeitos não observáveis, os operadores das prensas realizam uma série de operações que permitem saber de antemão se irá existir alguma variação durante o normal funcionamento da prensa. A prensa é uma máquina que está fortemente dependente da linha de vidragem. Caso esta pare para limpeza, problemas técnicos ou para a realização de ensaios, a prensa para de operar. Ao parar, devido ao pó suspenso no ar que eventualmente se deposita nas superfícies da matriz e dos cunhos, as primeiras peças prensadas podem ser afetadas, resultando num afastamento dos parâmetros alvo. De forma a minimizar estas variações, os operadores realizam operações simples como mover as matrizes e os cunhos o número de vezes que acharem necessários até que estes componentes da prensa estejam estabilizados antes das primeiras prensagens.

Imediatamente após a prensa estão os secadores. Fazendo parte da secção das prensas, existe um secador por prensa, garantindo que as peças a vidrar são alimentadas à linha com o mesmo grau de secagem. De forma a garantir condições aproximadas de

secagem de cada peça, a linha de vidragem apenas é alimentada quando o secador estiver cheio. Este é o ponto em que a prensa para de trabalhar, até ao momento em que a linha de vidragem arranca. De igual modo, as peças que saem do secador para a linha de vidragem são substituídas por peças húmidas vindas da prensa (sendo levadas a realizar a mesmo ciclo de secagem das peças que substituíram). No que toca ao controlo desta secção, além de informação disponibilizada na interface gráfica das consolas das prensas, os operadores fazem registos a cada duas horas da homogeneidade da espessura das peças e da temperatura das mesmas à saída do secador.

Como referido, após os secadores seguem-se as linhas de vidragem onde o engobe, vidrado e possíveis serigrafias são aplicados às peças. Nestas linhas os operadores são responsáveis por assegurar o correto funcionamento da linha, desde os jatos de água às campânulas, até que as peças sejam carregadas nas vagonas. Este funcionamento correto depende principalmente da quantidade de água que entra em contacto com a peça nos jatos, da correta gramagem de engobe e vidrado que é adicionado às peças nas campânulas, gramagem essa controlada pela densidade e viscosidade das suspensões de engobe e vidrado no momento de aplicação, e com todo o equipamento serigráfico, isto é, a sua aplicação nas peças e as condições de trabalho das tintas serigráficas.

As gramagens são controladas periodicamente na linha por pesagem e podem ser alteradas abrindo ou fechando as válvulas da campânula, no caso dos vidros e engobes, ou ajustando a pressão de linha, no caso da água. A pesagem é realizada numa caixa metálica com uma área de recolha padrão, 33x33 cm, no qual, independentemente do formato a produzir, os operadores se baseiam.

A densidade das suspensões é também controlada periodicamente através de um densímetro de 100 ml. Apesar destas estarem em constante agitação, devido à turbulência causada pelos diluidores, as suspensões podem flocular nas caixas onde o excesso de suspensão no momento de aplicação cai, devido à falta de agitação nesta zona. Estas caixas, estando apenas inclinadas ligeiramente, não garantem que todo conteúdo em sólidos retorne ao diluidor. Devido à ligeira inclinação, se a suspensão que fica retida flocular, a separação água-sólidos tem como consequência a redução da densidade da suspensão que volta ao agitador. Caso se verifique que a densidade de um vidrado ou engobe durante a produção fique abaixo do valor estipulado na ficha técnica, isto é, o valor indicado em kg/m^3 menos o valor indicativo de erro $10 kg/m^3$, os operadores agitam a caixa com o excesso de suspensão.

O controlo da viscosidade das suspensões é feito localmente usando uma taça Ford 4. O tempo que a suspensão demora a fluir sob o orifício da taça é uma indicação do

comportamento reológico da suspensão, sendo um fator importante na correta gramagem de vidrado ou engobe aplicado sobre as peças. O controlo da viscosidade é feito contando o tempo necessário que um determinado volume de suspensão (volume da taça) demora a escoar pelo orifício de 4 mm desta.

Caso sejam aplicadas decorações nas peças, em grande parte pelo método rotocolor ou por impressão digital, estas utilizam equipamento sensível que requer constante vigilância. Estes métodos usam suspensões cujo meio suspensor não é água mas um óleo orgânico. Este meio é consideravelmente mais viscoso do que a água, uma das razões pela qual as densidades das tintas serigráficas serem mais baixas que as suspensões, em média 200 kg/m³ inferior. Por este facto, o sistema de bombagem das tintas é frequentemente revisto, como uma forma de manutenção preventiva. Qualquer imprevisto na zona de decoração da linha implica uma paragem da linha para correção, ao contrário das restantes zonas em que, em certas ocasiões, as correções são realizadas com a linha em andamento.

Anexada às linhas de vidragem está a secção de preparação de vidrados. Esta secção é responsável pela moagem de compostos (fritas, óxidos, agentes suspensores e aditivos de moagem) e pela preparação das tintas serigráficas. Todos os vidros, por norma, não necessitam de ser corados. Na receção, em *big-bags*, os vidrados já vêm corados. As misturas, dos vidrados, são fornecidas na forma de grãos grosseiros (principalmente frita esmagada) e por isso requerem uma etapa de moagem antes de serem usadas. Ao contrário das restantes secções da fábrica, a secção de preparação de vidrados trabalha sempre por antecipação às produções futuras, quer na preparação de engobes ou vidrados para continuar uma produção, quer para disponibilizar vidrados e tintas para a realização de ensaios de antecipação. Nesta secção é feito o controlo inicial às suspensões, incluindo o resíduo ao peneiro após a moagem, a densidade e a viscosidade. Uma suspensão ou uma tinta não podem ser levadas às linhas de vidragem sem antes serem autorizadas para tal pelo laboratório técnico da fábrica.

Após as linhas de vidragem as peças seguem diretamente para a zona de entrada do forno, onde são, numa fase inicial, secas por ar aproveitado da zona de arrefecimento do forno. As vagonas atravessam o secador de forma semelhante à circulação de vagonas num forno túnel. Apenas quando a vagona que alimenta a linha de entrada do forno fica vazia e é retirada dessa zona, a próxima vagona muda de posição e, por isso, o tempo de secagem de cada vagona varia consoante vários fatores possíveis. O fator que mais pode influenciar uma possível demora na descarga da vagona será o da forma incorreta como o material é descarregado. Para garantir que o processo é automático, estão instaladas muitas fotocélulas nas linhas que permitem a estabilidade do processos de descarga e alimentação

do forno. Caso haja algum problema, tocam alarmes e as linhas param de trabalhar. Há momentos em que o tempo que a vagona está para descarregar o material pode ser longo, levando ao aparecimento de zonas sem material no forno, podendo alterar a estabilidade térmica deste ou mesmo fazer com que alguns queimadores se desliguem.

De seguida as peças vão cozer. O forno é, por definição, a máquina mais estável da fábrica. No entanto, a realidade fabril e o dia-a-dia produtivo da indústria cerâmica nem sempre permite que essa estabilidade se mantenha. A estabilidade do forno está muito dependente do funcionamento correto dos autómatos que regulam o caudal de gás que alimenta cada queimador. Entre a entrada e a saída de material, são realizadas etapas de controlo. Todos os dias é feito um controlo do grau de cozedura/condição do forno utilizando anéis de Buller. Este controlo diário é feito colocando apenas um anel de Buller no forno, na sua zona central.

No caso das destonificações, em que o problema associado à cozedura varia consoante a zona do forno, são usados dois anéis de Buller, um na zona central do forno e outro numa das laterais do forno. A diferença de temperatura de anel (dada pela conversão de retração numa temperatura usando uma tabela fornecida com os anéis) dá uma informação de diferenças de grau de cozedura das peças laterais para as centrais. Cada forno tem uma sala de controlo onde estão presentes, no painel de controlo, todos os sensores e válvulas do forno identificados. Esta sala permite ao forneiro saber se está algum alarme ligado, devido a queimadores desligados, válvulas que não estão a trabalhar convenientemente ou queimadores que não estão a ter um débito de chama suficiente para chegar ao *set point* no controlador. Faz também parte das funções dos forneiros retirar duas peças de produção de hora em hora e colocá-las mergulhadas em água. Depois de um algum tempo, as peças são deixadas a verter a água em excesso e é feito o registo dos valores do empeno das peças ao longo do seu comprimento. Este é apenas um controlo inicial feito às peças que permite saber se as curvas de cozedura no forno precisam de ser ajustadas.

As linhas que transportam o material para fora do forno levam este diretamente para a secção de escolha. Esta secção é responsável por dividir o material consoante a sua qualidade visual. No caso do revestimento, as categorias usadas na fábrica são, da menor para a maior qualidade: caco, 2ª escolha e 1ª escolha. As peças às quais é atribuída a categoria de caco têm geralmente danos físicos permanentes, como é o caso do “inflado” ou de um dos cantos da peça estar partido. A categoria de 2ª escolha é atribuída a peças que apresentem defeitos superficiais como o “picado” e as “balcetas” ou a peças que apresentem diferentes tonalidades, ambos de forma explícita. No caso de ser notória a diferença de tonalidade na maioria das peças que estejam a sair do forno, então muda-se o

lote de material embalado prevenindo misturas ou venda de material de um mesmo lote mas com tonalidades díspares. As peças cuja categoria atribuída é a de 1ª escolha são todas as que não apresentem qualquer tipo de defeito ou aquelas que dentro de um certo limite não apresentem defeitos facilmente observáveis pelos clientes. A secção de escolha é também responsável por atualizar as referências impressas nas caixas do produto final para que as informações reflitam o produto embalado e também é responsável pela renovação horária de peças no mostrador para que quem dirija a fábrica saber como está a sair o material, no que diz respeito ao tom das peças.

Após a escolha e embalagem, existe uma etapa onde é feito o controlo da escolha. Este controlo consiste na seleção de um número de paletes (dependente do volume total de produção do produto específico) e na recolha de três caixas dessas paletes. De cada caixa, com uma área de produto vidrado de aproximadamente 1 m², são retiradas as peças e revistas por um operador de forma a assegurar que a escolha foi realizada corretamente. Caso a paleta seja considerada inválida para expedição, volta a ser revista, com o objetivo de retirar todas as peças cuja categoria de 1ª escolha foi mal atribuída.

Já referido anteriormente, muitos dos ensaios e tarefas são validados apenas pelo laboratório técnico da fábrica. Este é responsável pela validação de várias etapas que diretamente influenciam a produção da fábrica. A pasta, fornecida por terceiros, sofre uma etapa de controlo de humidade no laboratório. Esta é ótima no intervalo de 4 a 6 % em peso. É também responsabilidade do laboratório controlar a estabilidade da produção, com a recolha da informação da retração verde-cozido da pasta, do seu empeno ao longo do seu comprimento e largura e das suas dimensões. São também controladas as tintas serigráficas feitas por antecipação, sendo medida a sua densidade e preparada uma peça decorada com a tinta de antecipação e a tinta padrão para comparação. Apenas quando a peça apresentar a mesma cor e tom entre o padrão e a tinta fresca é dada a autorização para esta ser levada à linha e ser usada. O laboratório também trabalha de forma próxima com o departamento de desenvolvimento da fábrica. Dessa forma, é no laboratório que se testam novas referências de vidros, novas tintas ou onde são realizados ensaios de correção às referências existentes.

Alguns da produção da fábrica pertence à secção de decoração. Esta secção, chamada de 3º fogo, é onde se aplicam decorações a peças já vidradas de produção. As decorações aplicadas na Ceramic são todas feitas por serigrafia plana (designação por oposição à serigrafia rotativa), podendo as decorações apresentar relevo. Um desses exemplos de decoração de relevo é apresentado na figura 11, onde é possível observar o nome da série e o nome das suas referências em relevo. Algumas das decorações são

feitas em bases (vidrados) que irão sofrer um processo de corte com o objetivo de fabricar faixas e tabuleiros. Dessa forma, peças que iriam para 2ª escolha ou caco são aproveitadas. No entanto algumas das encomendas da secção envolvem peças decoradas por inteiro e por isso é necessário que haja peças vidradas disponíveis para essa produção específica.

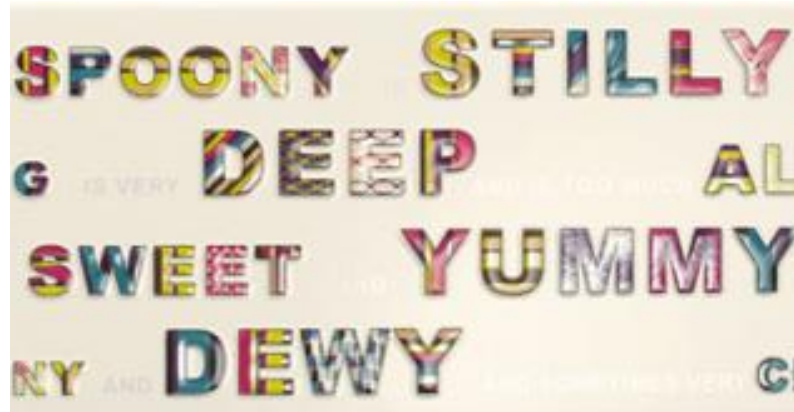


Figura 11 – Ilustração de uma peça decorada, pertencente à série SPOONY. [1]

Nesta secção é também processado o formato 10x10 cm. Este formato não é produzido na Ceramic e por isso são apenas necessárias a aplicação de engobe e vidragem.

A secção de corte e retificação é a secção da Ceramic que, através de operações de maquinagem, reduz o tamanho de peças (retificação) ou efetua cortes para a formação de novos formatos que podem resultar em tabuleiros colados ou em faixas (figura 12). Nesta figura são expostos exemplos com vidrados da série SPOONY. Como não possuí, ainda, um secador após a etapa de retificação, apenas pode retificar peças de pavimento (devido à baixa absorção de água). Dessa forma, quase todo o material retificado é produzido nas outras unidades industriais do grupo. Dessa forma é uma secção que, apesar de estar presente na Ceramic, trabalha para todas as unidades industriais da Aleluia Cerâmicas. A componente de corte tem secadores após a maquinagem o que lhe permite trabalhar com revestimento.

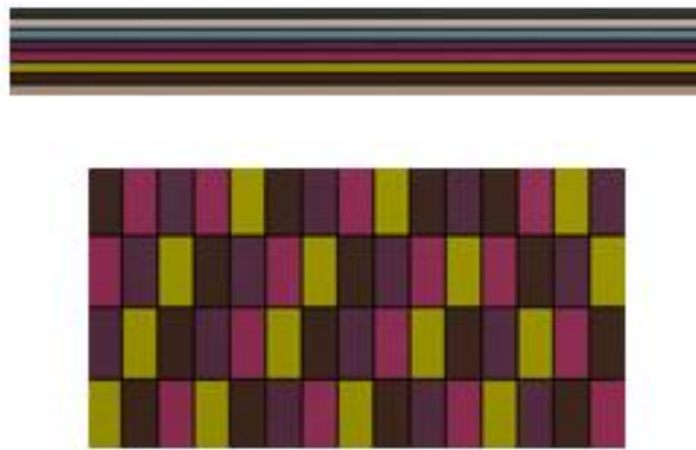


Figura 12 - Ilustração de um tabuleiro e faixa montados após corte, pertencentes à série SPOONY.
[1]

2.2. O forno e o controlo do empeno

Os fornos de rolos usados na indústria cerâmica são máquinas complexas, especialmente na forma como é feita a transferência de calor para as peças. O forno é constituído por três zonas que se distinguem pela forma como o calor é transferida para ou das peças: o pré-aquecimento; a zona de queima; e o arrefecimento. A zona de queima entende-se como a zona onde estão instalados os queimadores e a transferência de calor para as peças é feita através da chama, do calor do ar e das paredes do forno. A zona de pré-aquecimento entende-se como a zona do forno onde as peças são aquecidas pela deslocação de ar quente proveniente da zona de queima. Por zona de arrefecimento entende-se a zona do forno onde é adicionado ar frio no forno de forma a arrefecer as peças. Esta zona divide-se em duas, a zona de arrefecimento rápido e a zona de arrefecimento final.

A deslocação de ar quente proveniente da zona de queima para a zona de pré-aquecimento é possível devido à diferença de pressão entre o interior do forno e a atmosfera à saída da chaminé principal (onde são extraídos os gases de combustão) do forno, situada à entrada do forno onde começa a zona de pré-aquecimento. O aumento de pressão no forno é feito em duas zonas: nos queimadores, pela inserção de volume de combustão, e na zona de arrefecimento, pela inserção de ar frio. Esta diferença de pressão (entre o interior do forno e o ar atmosférico) é reduzida pela chaminé principal, já referido, mas também na zona de arrefecimento final, onde o ar quente proveniente das peças alimenta parcialmente o secador que antecede a entrada do forno e parcialmente a atmosfera. A zona de queima do forno situa-se fisicamente entre a entrada do forno e a saída, sendo a zona que mais volume de gás insere dentro deste. O maior caudal de ar

extraído do forno é feito pela chaminé principal, onde esse gás quente vai aquecendo as peças até cerca de 500 °C e onde maiores temperaturas são atingidas com o auxílio dos queimadores. Nas zonas de queima são utilizados corta-chamas, placas refratárias que limitam o escoamento de ar quente ao longo desta zona com o objetivo de uniformizar a temperatura interior do forno, diminuindo a diferença térmica entre as zonas central e lateral deste. A diferenciação entre as zonas de arrefecimento rápido e final prende-se com a mudança de fase do quartzo $\beta \rightarrow \alpha$ a 573 °C. Com o arrefecimento rápido pretende-se que as peças arrefeçam desde a temperatura de cozedura até cerca de 600 °C, onde estas arrefecem lentamente durante a transição de fase até ~500 °C. A partir deste ponto as peças chegam à zona de arrefecimento final onde o calor do ar e das peças é extraído pela chaminé desta zona. A chaminé do arrefecimento final contém vários pontos de extração ao longo da zona de arrefecimento final, garantindo assim uma maior eficiência na recuperação do calor das peças.

Estas três zonas em conjunto criam um estado de pressão que pode variar ao longo do tempo, influenciado pela quantidade de gás inserida pelos queimadores, se o forno está a trabalhar cheio de material ou não ou pelo incorreto funcionamento de algum dos equipamentos pertencentes ao forno. Qualquer mudança nestes equipamentos (tubagem do arrefecimento rápido ou as eletroválvulas de admissão de gás nos queimadores) dá origem a variações no estado de pressão do forno. O estado de pressão no forno é descrito pela variação de pressão imposta pela constante mudança no caudal de gás, na orientação da inserção de ar frio na zona de arrefecimento e no aparecimento de “buracos” (zonas onde não circula material) no forno. Ao existirem duas zonas onde a diferença de pressão é reduzida e uma zona principal onde é inserido gás, aumentando a pressão interna, existe uma zona onde há equilíbrio local de pressão entre o interior e o exterior do forno, a zona neutra. A posição relativa da zona neutra pode oscilar com o tempo, com os fatores já descritos, e influencia de forma significativa a eficiência térmica do forno. Caso a zona neutra se desloque para a zona de pré-aquecimento o caudal de ar quente deslocado será maior, reduzindo a eficiência da transferência de calor para as peças. A redução da temperatura média das peças resulta num incremento de gás gasto nas primeiras zonas de queima para colmatar a diferença de temperatura entre as peças e a temperatura do *set point* do controlador. No entanto devido ao menor caudal escoado para a zona de arrefecimento, o caudal de gás dos queimadores da zona de cozedura pode diminuir. Esta zona é, no entanto, mais pequena em dimensão (como consequência apresenta um menor número de queimadores).

Uma das consequências da oscilação deste estado de pressão no forno é a forma como ocorre o empeno das peças. Aquilo a que se chama de empeno na fábrica engloba os três possíveis estados de deformação de uma peça de revestimento: curvatura central, curvatura lateral e empeno. A figura 13 ilustra estes três tipos de deformação. O empeno das peças cerâmicas está associado às tensões de compressão que o vidrado causa no corpo cerâmico ao solidificar e retraindo durante o arrefecimento. Quanto maior for a diferença de coeficientes de dilatação térmica entre o vidro e a pasta, maior será o empeno [12]. No caso dos vidrados e pasta usados na Ceramic, o tipo de deformação comum é o caso do incremento positivo de curvatura lateral. Esta deformação é desejável à saída do forno. Tratando-se de uma deformação com base em alívio de tensões e no facto das peças ainda saírem quentes deste, ao arrefecerem as peças acabam por reter as dimensões presentes antes do arrefecimento rápido no forno (num tempo muito reduzido se as peças forem mergulhadas em água). Caso a peça apresente, após repouso em meio húmido, uma deformação lateral de incremento negativo, ou luneta negativa, essa mesma peça não pode ser usada no momento de aplicação. Dessa forma é desejada alguma luneta positiva nas peças para que quando cheguem ao cliente, as peças possam ser aplicadas.

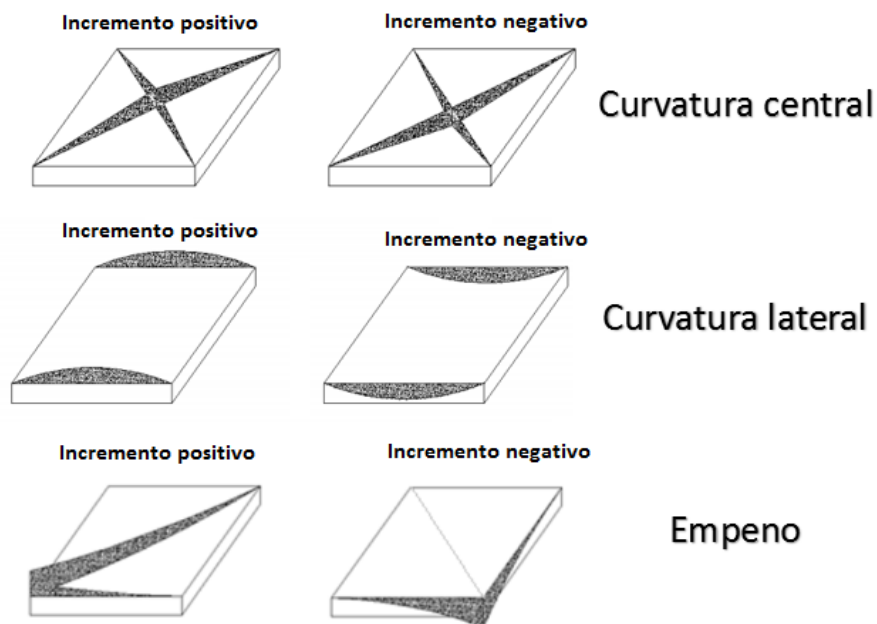


Figura 13 – Esquema dos tipos de deformação permanente possíveis após cozedura. [13]

Capítulo 3

Caracterização do defeito: materiais e métodos

O objetivo deste trabalho era identificar e minimizar o defeito que impede uma produção com uma capacidade plena de três referências da série SPOONY. Tratando-se de um defeito visual foi necessário numa primeira fase identificar o problema. Para tal recorreu-se à cor para maior rigor comparativo, usando-se o $L^*a^*b^*$, e a imagens de lupa com ampliações de 8x, 16x e 35x. Após a identificação do problema foi necessário identificar a sua origem. Recorreu-se à espectroscopia de dispersão de eletrões (EDS) associada à microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Numa fase final, para ensaiar a possibilidade de corrigir o problema mantendo os padrões, foram preparadas e cozidas peças nas instalações da Ceramic.

3.1. Preparação de amostras

As amostras às quais foram realizados ensaios térmicos foram preparadas partindo peças secas produzidas na Ceramic, tendo sido engobadas e vidradas à mão. Neste processo tentou-se simular as condições de preparação de peças na fábrica, isto é, começando com a humidificação da pasta (com uma esponja) como se pode observar na figura 14. De seguida aplicou-se o engobe. Sem a disponibilidade de uma campânula, engobou-se a pasta por vazamento vertical, como se pode observar na figura 15. Depois de a pasta secar, utilizou-se o mesmo processo de vazamento vertical para vidrar a peça, como se pode observar na figura 16. É de notar que o processamento das peças na fábrica é feito seguindo valores de gramagem tabelados ao qual são apenas permitidas oscilações mínimas desses valores, já discutidos no capítulo 1. Devido à natureza destes processos manuais, esses valores não foram controlados e por isso cada amostra terá sido preparada em condições diferentes.

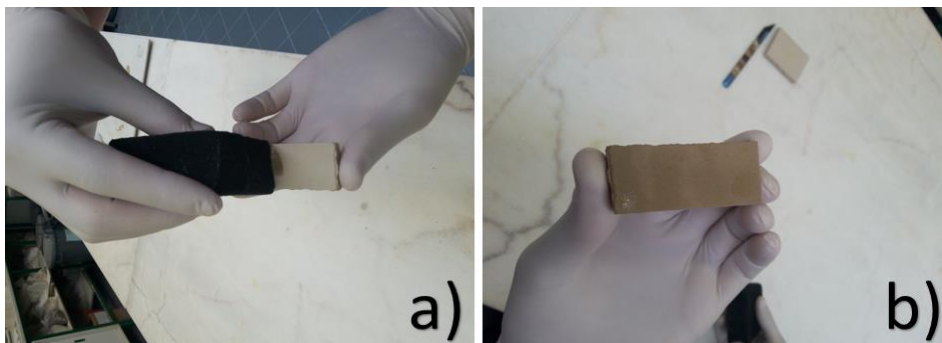


Figura 14 – Modo manual de humidificação da pasta. Em (a) mostra-se como se usou a esponja. Em (b) mostra-se o aspeto da pasta húmida.

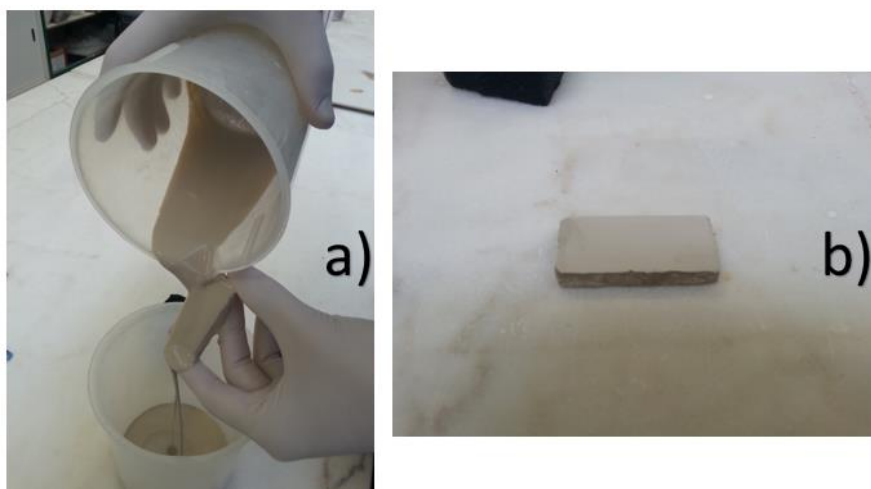


Figura 15 – Modo manual de aplicação de engobe. Em (a) mostra-se o vazamento vertical. Em (b) mostra-se o aspeto da pasta engobada seca.

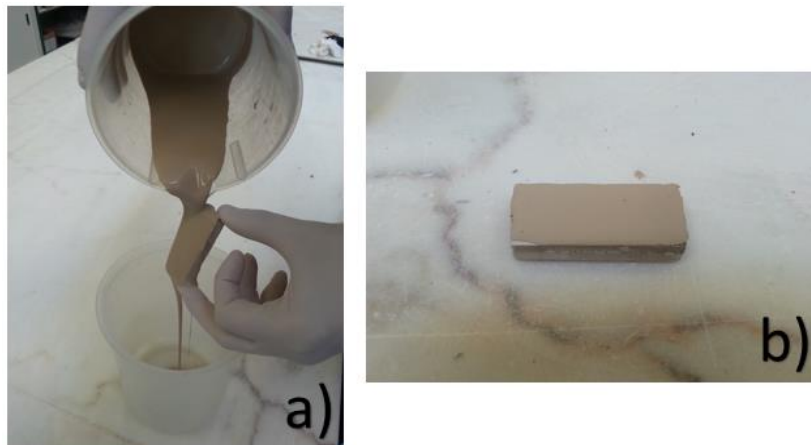


Figura 16 – Modo manual de vidragem. O vidrado usado neste caso é o R661 SNUG. Em (a) mostra-se o vazamento vertical. Em (b) mostra-se o aspeto da amostra pronta a cozer.

As amostras preparadas na fábrica tiveram como objetivo realizar ensaios que demonstrassem a possibilidade de se corrigir o defeito, mantendo-se os padrões R661, R667 e R668. Para identificar corretamente se os ensaios eram positivos, era necessário comparar o vidrado resultante do ensaio com o vidrado padrão. Para tal foi usado uma cacharreta como a ferramenta aplicadora dos vidros. A cacharreta é um instrumento de vidragem simples usado por esta indústria que permite varrer duas suspensões separadas e em paralelo. É possível observar um exemplo de cacharreta, assim como o resultado da aplicação de vidros, na figura 17.

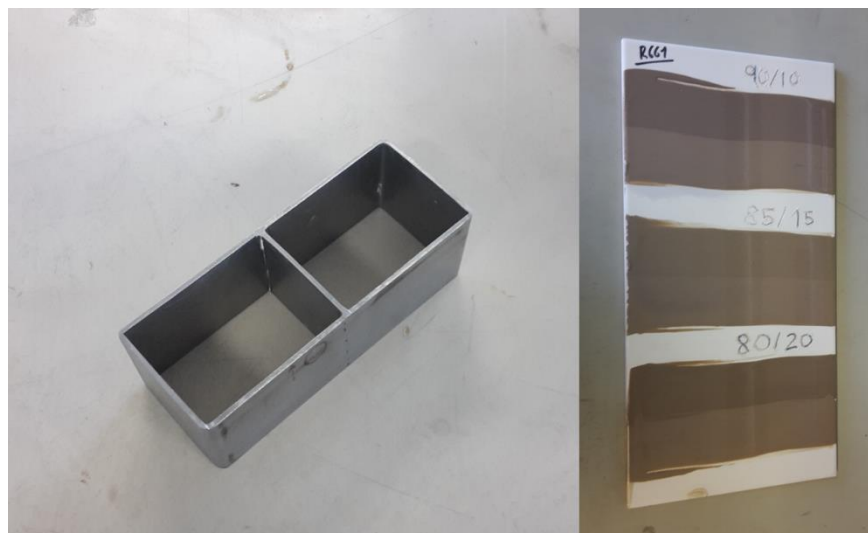


Figura 17 – Exemplo de cacharreta e o resultado da sua utilização na aplicação de vidrados.

3.2. Caracterização de amostras

As amostras preparadas na Universidade sofreram etapas de queima numa mufla. As curvas de cozedura para este trabalho estão ilustradas na figura 18. Nesta figura, o patamar de temperatura está fixo a 45 minutos e sempre que este valor for diferente será assim indicado no trabalho, mas para efeitos de simplificação estas serão as curvas normalmente usadas no tratamento térmico das amostras.

Grande parte dos resultados apresentados na forma de imagens ampliadas via lupa foram discutidos baseados na aparência visual das amostras.

Os valores relativos à análise da cor $L^*a^*b^*$ das amostras foram retirados de um *Chroma Meter Cr-400* da marca *Konica Minolta* usando uma fonte de luz de classe C.

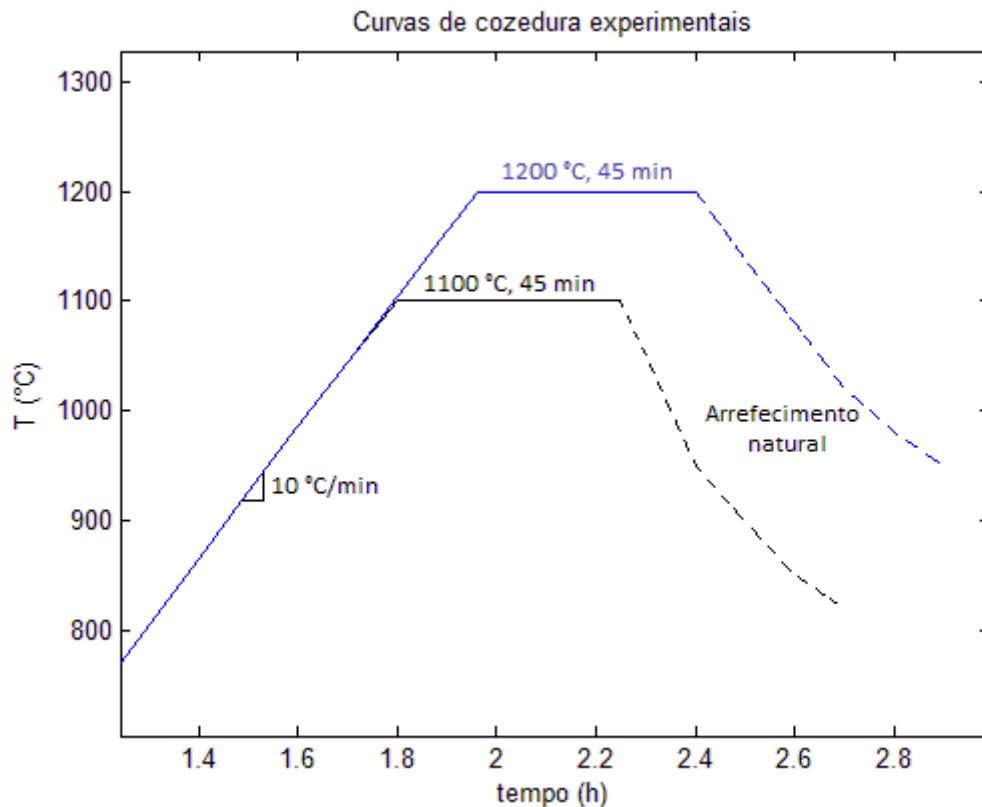


Figura 18 - Curvas normais de cozedura usadas no tratamento térmico das amostras.

Os materiais analisados por difração de raios X foram moídos num almofariz de ágata e analisados num difratômetro Rigaku Geigerflex com radiação $K\alpha$ do Cu com um comprimento de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. A análise foi realizada para um intervalo angular de varrimento entre 10° e 80° , com um passo de $3^\circ/\text{min}$.

A lupa usada para registrar as imagens superficiais e em seção das amostras é uma EZ4 HD da marca Leica.

As amostras usadas nas sessões de microscopia eletrónica foram, numa fase inicial, desbastadas num esmeril diamantado e então polidas de forma ligeira com uma lixa de carboneto de silício de classe P2000. A camada de carbono depositada na superfície das amostras foi feita pelo método de *sputtering* num K950X Turbo Evaporator da Emitech.

Capítulo 4

Caracterização do defeito: resultados e discussão

Como referido anteriormente, a Ceramic não produz referências da série SPOONY diariamente. Devido a isso, muitos dos resultados apresentados neste capítulo são fruto do trabalho desenvolvido laboratorialmente, tanto na fábrica como na Universidade.

4.1. Identificação da origem do defeito: razão para a mudança de cor/tom

Tendo em conta a figura 1, a primeira hipótese levantada para o aparecimento do defeito recaiu sobre uma possível mudança de estado de oxidação dos corantes durante a queima. Na altura em que estas séries são produzidas, é feito um controlo do grau de cozedura equivalente (com anéis de Buller) nas laterais e no centro do forno, sendo comum uma diferença de quatro (4) graus de temperatura de anel. Como a largura útil do forno é cerca de 40 cm mais curta do que a largura total do forno, o volume gasoso excedente que se faz deslocar no volume disponível nesta largura extra podia fazer com que as peças laterais sofressem uma mudança de estado de oxidação devido à presença de mais oxigénio (queima eficiente) ou de mais monóxido de carbono (queima ineficiente), justificando-se desta forma o problema da destonificação.

O início do período de estágio coincidiu com um dos momentos em que na Ceramic se iria produzir duas das referências identificadas como problemáticas, a *R661 SNUG* e a *R667 DEWY*. Não tendo ainda na altura nenhum resultado experimental no qual basear a fase seguinte, decidiu-se verificar se o aumento da gramagem de vidrado iria mostrar uma mudança significativa na cor do vidro após cozedura.

O resultado deste ensaio e respetiva comparação são observáveis nas figuras 19 e 20. O aumento de gramagem de vidro foi conseguido ao passar a peça duas vezes pela campânula de vidragem. A figura 19 mostra um resultado semelhante ao do caso de destonificação apresentado na figura 1, com uma diferença na intensidade dessa destonificação. Estas peças foram sujeitas ao processo de cozedura na mesma zona do forno, ou seja, está excluído um possível gradiente térmico como a causa da destonificação, assim como alterações relevantes na atmosfera. Isto significa que a destonificação observada entre as peças está exclusivamente relacionada com a diferença na quantidade de vidro nestas.



Figura 19 – Comparação visual da cor entre amostras com uma passagem na campânula (1x) e duas passagens na campânula (2x). Trata-se de amostras da referência R661 SNUG.

O resultado entre peças com a mesma gramagem e peças com gramagem diferente é semelhante na forma como a cor evolui. Na figura 20, é possível observar à lupa, para a mesma ampliação, uma diminuição da área exposta de vidro corado quando se duplica a massa de vidrado aplicado, com a consequência de um aumento de área exposta de aglomerados brancos, justificando uma mudança de tom da peça “1x” para a peça “2x” para um tom mais cinzento.

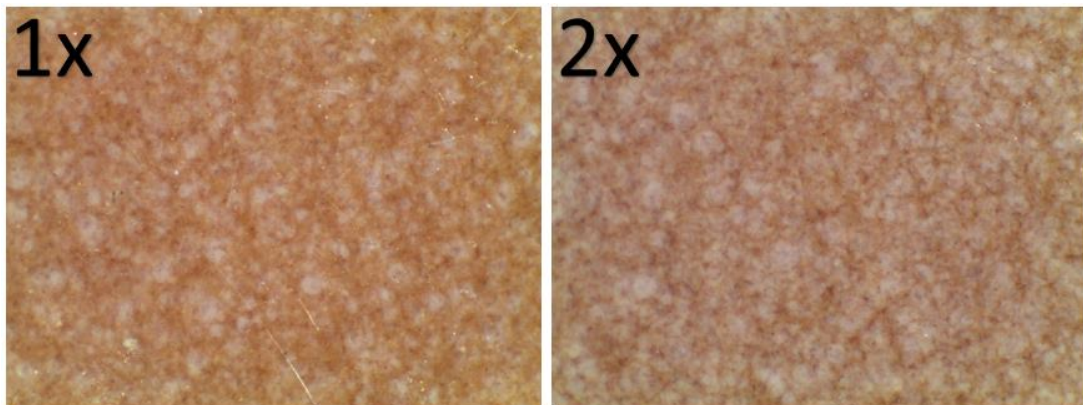


Figura 20 – Comparação entre as áreas de vidro corado entre as peças “1x” e “2x” (imagens de lupa com uma ampliação de 35x).

Da mesma forma foram comparadas, com imagens de lupa, as peças usadas para descrever a destonificação na figura 1, denominadas de peças 1 e 5 (devido à posição relativa em que cozeram no forno). Essa comparação é observável na figura 21. Seguindo a explicação dada na introdução deste relatório, a peça 1 corresponde à peça posicionada na lateral do forno e a peça 5 corresponde à peça central.

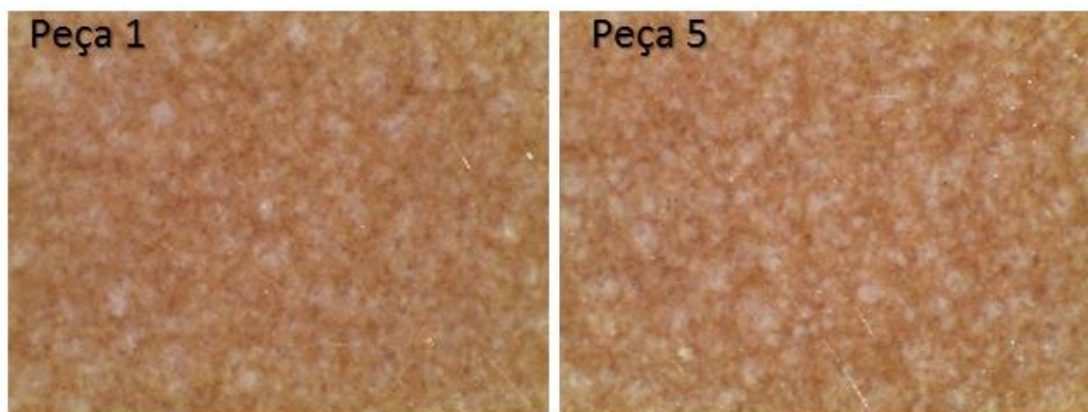


Figura 21 – Comparação da área de vidro corado exposta nas peças “1” e “5” (imagens de lupa com uma ampliação de 35x).

Embora não seja clara a causa da mudança da aparência das peças da figura 1, tendo em conta a comparação entre as figuras 20 e 21, é possível afirmar que a causa dessa diferença tem a mesma origem.

Com os resultados apresentados, à partida será uma mudança de tom e não uma mudança de cor que está a afetar o padrão destas séries aquando do momento das suas produções. Para poder afirmar-se que de facto se trata de uma mudança de tom nas peças, recorreu-se ao espaço de cor $L^*a^*b^*$. Foram obtidos valores de $L^*a^*b^*$ para as peças referidas anteriormente, peças “1”, “5” e “2x”, cujos resultados são mostrados na tabela 2. Usou-se a peça “5”, peça padrão de produção, como a referência no momento de calcular a variação dos valores.

Tabela 2 – Resultados da medição da cor usando o espaço de cor $L^*a^*b^*$.

Peça	Componentes do espaço de cor			Variação em relação ao padrão		
	L^*	a^*	b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
1	67,33	4,56	16,23	- 0,72	+ 0,14	+1,39
5 (padrão)	68,05	4,41	14,84	-	-	-
2x	69,00	3,41	11,78	+ 0,95	- 1,01	- 3,18

Tendo em conta os valores apresentados na tabela 2 é possível observar que o aumento do desenvolvimento dos aglomerados brancos, estando presentes em maior quantidade na peça “2x” e em menor quantidade na peça “1”, está a afetar a perceção de cor das peças. Verifica-se um aumento da componente L^* do espaço de cor com o aumento dos aglomerados, assim como uma diminuição das componentes a^* e b^*

referentes à cor, assim como se verifica o contrário nos valores para a peça “1”. Estes são resultados esperados, uma vez que uma maior área exposta destes aglomerados resulta numa menor área exposta de vidro corado justificando a evolução da componente numérica de cor das peças. Uma maior perda da componente b^* para a peça “2x” (e maior crescimento para a peça “1”) é justificada pelo facto do corante amarelo ser o corante em maior quantidade relativa na composição da referência *R661 SNUG*.

4.2. Caracterização do defeito: desenvolvimento da fase branca

Os resultados apresentados anteriormente mostraram que a diferente evolução do desenvolvimento de uma fase branca presente no vidro é a responsável pelo defeito de destonificação.

A primeira abordagem ao aparecimento da fase branca baseou-se na visualização de secções para tentar justificar uma aparente duplicação da área exposta de zonas brancas no vidro. As figuras 22 e 23 apresentam imagens de lupa da seção dos vidrados das peças “5” e “2x”.

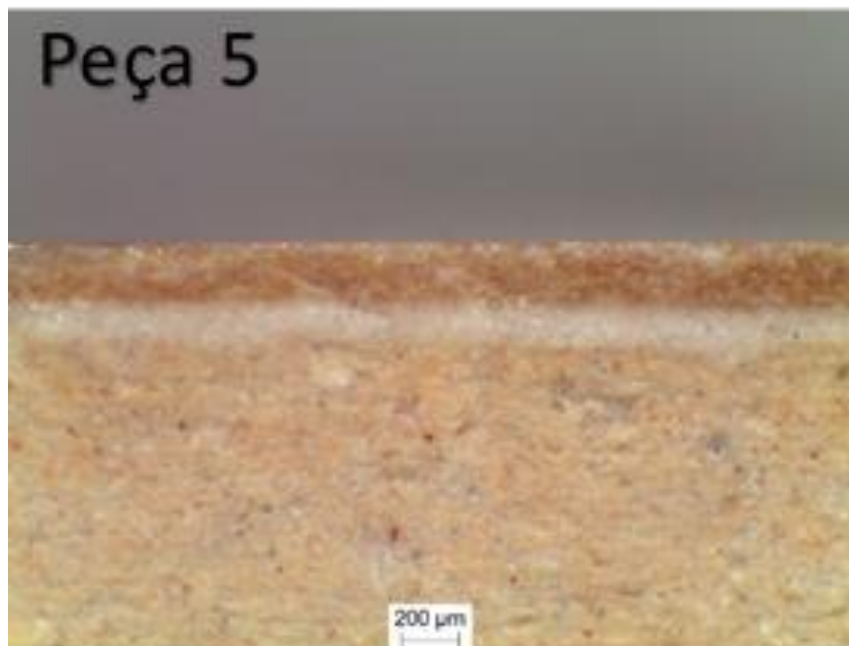


Figura 22 – Secção da amostra “5” onde se observa a distribuição aleatório da fase branca ao longo da espessura do vidrado.

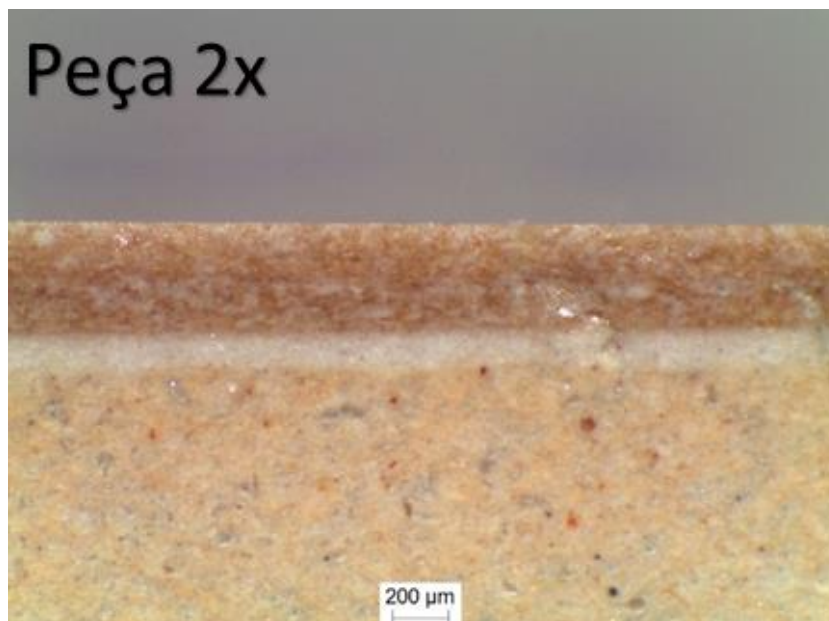


Figura 23 – Secção da amostra “2x” onde se observa uma zona de aparecimento comum da fase branca ao longo da espessura do vidrado.

Na figura 22 é possível observar-se que a distribuição de zonas brancas na secção do vidro aparenta ser aleatória, enquanto na figura 23 nota-se uma concentração de zonas brancas na zona de separação entre aplicações da suspensão na campânula. Caso fosse essa a razão para o crescimento da área exposta a estas zonas, seria de esperar que a imagem de superfície deste vidro, apresentada na figura 20, mostrasse uma área branca homogénea e não os aglomerados observados.

Numa tentativa de simular as condições de queima, foram realizados ensaios, com esta mesma referência *R661 SNUG*, numa mufla na Universidade. Os resultados destes ensaios são apresentados nas figuras 24 e 25. A amostra apresentada na figura 24 foi sujeita a uma temperatura de 1100 °C durante 45 minutos. A amostra na figura 25 foi sujeita a 1200 °C durante 45 minutos. Recorde-se que a temperatura de cozedura na fábrica é de 1150 °C. A temperatura de cozedura de 1200 °C foi escolhida com o objetivo de superar o desenvolvimento da fase branca dos vidrados obtidos na fábrica.

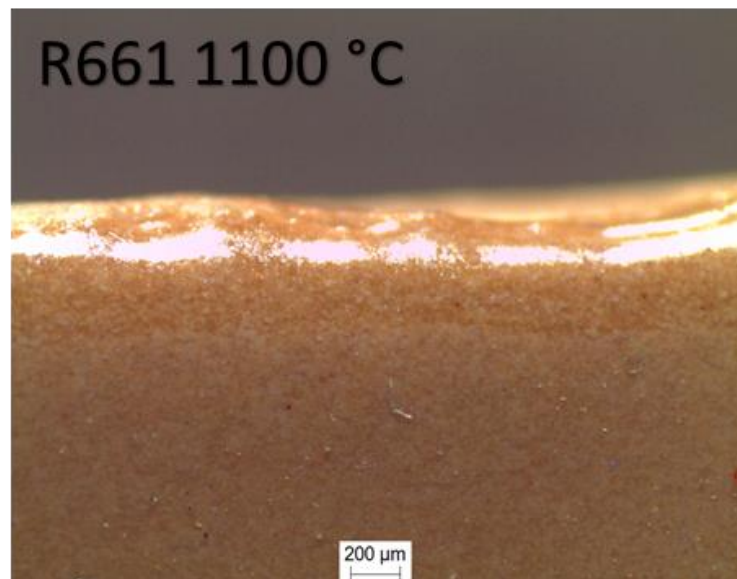


Figura 24 – Superfície do vidro R661 SNUG cozido a 1100 °C durante 45 minutos onde se observa uma redução da quantidade de fase branca na aresta lateral da amostra. Imagem com ampliação 16x.

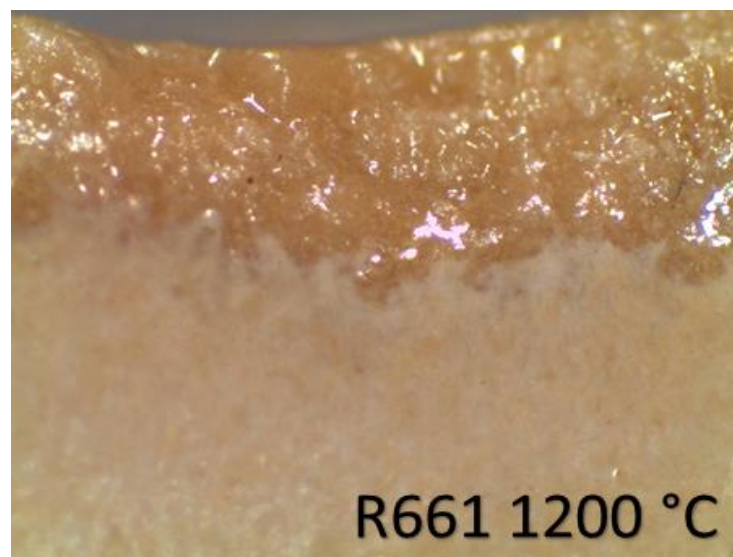


Figura 25 – Superfície do vidro R661 SNUG cozido a 1200 °C durante 45 minutos onde se observa uma redução completa da fase branca na aresta lateral da amostra. Imagem com ampliação 35x.

A primeira observação da figura 24 sugere uma diferença de desenvolvimento da fase branca considerável entre estas amostras e as peças de produção. Esta diferença torna-se superior entre as amostras cozidas a 1100 °C e a 1200 °C. Tendo as peças de produção uma temperatura de cozedura a rondar 1150 °C, seria de esperar um desenvolvimento, tanto da pasta como do vidro, semelhante. A curva de cozedura conseguida na mufla é, no entanto, muito diferente da curva de cozedura conseguida na fábrica. Esta diferença pode ser explicada pelas diferentes taxas de aquecimento

conseguidas em ambas as máquinas. No caso da cozedura na Universidade, a taxa de aquecimento máxima da mufla é de 10 °C/min enquanto que no forno de rolos, após 20 minutos o ar no seu interior ronda 500 °C. É perceptível uma superfície mais branca na amostra cozida a 1200 °C, onde também existe a aparente difusão de zonas brancas da aresta da amostra para a sua superfície com o aumento da temperatura. Na figura 24 é possível observar que na borda da amostra, zona de interface entre a superfície e a lateral da amostra ligeiramente curvada, existem algumas zonas brancas dispersas ao contrário do observável na figura 25 onde essas zonas deixam de estar presentes na aresta da amostra para estarem todas concentradas à superfície.

As amostras *R661 1100 °C* e *R661 1200 °C* foram preparadas sem engobe. Dessa forma observou-se a amostra *R661 1200 °C* à lupa, em seção, numa zona intermédia desta. O resultado é mostrado na figura 26.

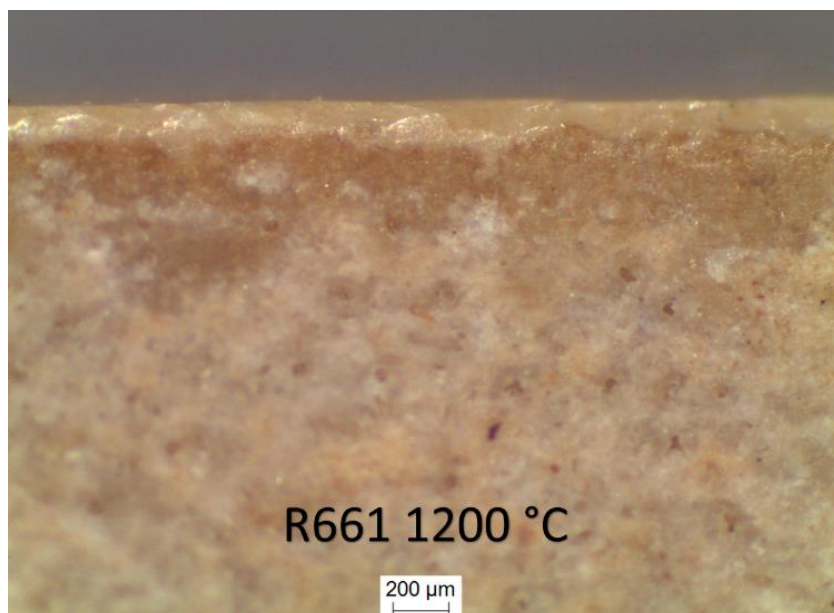


Figura 26 – Zona intermédia da amostra R661 1200 °C entre a pasta e o vidrado, onde é notória a infiltração do vidrado na pasta.

Nesta figura é possível observar-se a penetração do vidro na pasta, sendo evidente a redução da camada de vidrado quando comparada com a da peça 1 ou a da peça 5, peças de produção vidradas com uma gramagem inferior. É também possível observar que a penetração de zonas brancas é muito limitada, estando estas concentradas à superfície. A pasta é um material poroso e com o aquecimento é plausível que a diminuição da tensão superficial e da viscosidade do vidrado possibilitem a sua penetração e a reação com a pasta. Desta forma é possível justificar a separação de cor

nas massas vítreas vistas na figura 26. Prepararam-se amostras vidradas com engobe, de modo a confirmar que o desenvolvimento mais visível da fase branca se daria pela redução de massa vítrea à superfície das amostras. O resultado desse ensaio mostra-se na figura 27. É possível observar que nenhuma reação ocorreu entre o vidrado e a pasta, devido à presença do engobe. Não ocorrendo reação entre estes, a fase branca mantém-se distribuída homogeneamente no volume de vidrado.

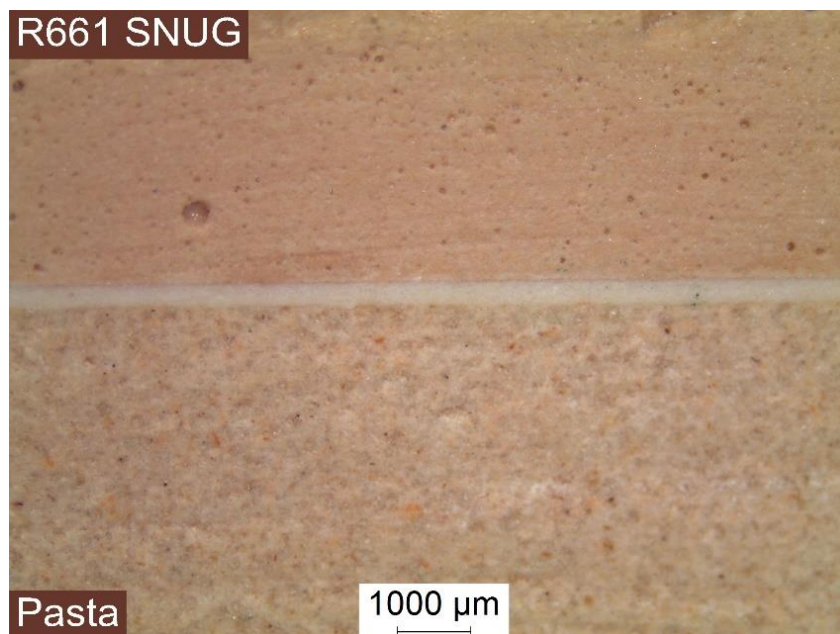


Figura 27 – Secção de uma amostra R661 cozida a 1200 °C com aplicação de engobe, onde é observável que não há infiltração do vidrado na pasta.

Nesta altura percebeu-se que uma caracterização macroscópica não seria suficiente para se identificar corretamente o defeito assim como para se perceber a causa do seu aparecimento.

Para melhor perceber o que seriam as zonas brancas, recorreu-se a caracterizações por microscopia eletrónica de varrimento usando-se a análise química por dispersão de energia de raios X e por difração de raios X. Foram caracterizadas as amostras “2x” e “R661 1100 °C”. A figura 28 mostra uma micrografia de baixa ampliação da secção da amostra “2x”.

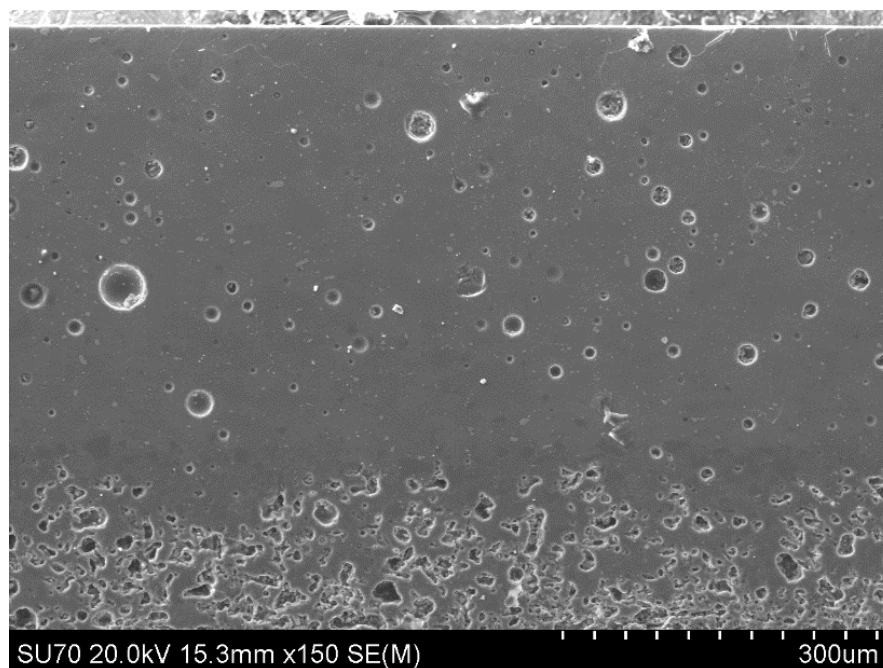


Figura 28 – Micrografia da seção da amostra "2x".

Para esta ampliação, a característica mais visível é a porosidade fechada, tanto do engobe como do vidro. Uma mudança de ampliação e de contraste das condições de observação (figura 29) permitem destacar zonas mais claras no vidrado.

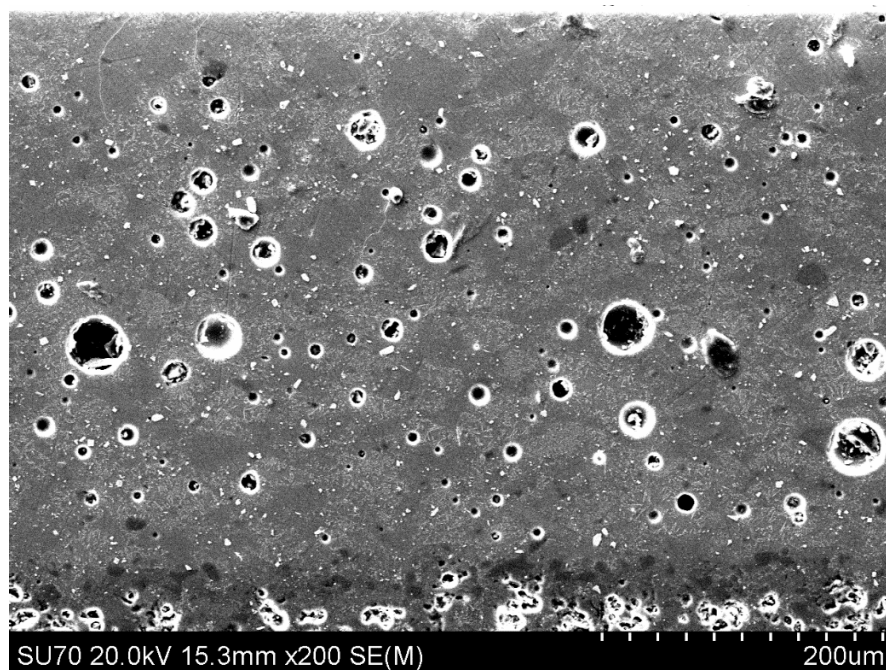


Figura 29 – Micrografia da seção da amostra "2x" onde o contraste foi ajustado de forma a serem visíveis zonas mais claras.

Sendo a matriz um material vítreo, reflete de uma forma menos intensa o feixe de elétrons que os materiais cristalinos. A diferença de intensidade na escala de cinzentos, na figura 29, é o resultado da presença de materiais cristalinos no vidrado.

O aumento da ampliação permite observar os cristais na matriz vítrea, verificando-se que têm dois hábitos cristalinos: agulhas e poliedros (figura 30). Partículas com estes hábitos cristalinos estão reportadas na literatura como o resultado da cristalização de cristais ricos em zircônio em esmaltes [14].

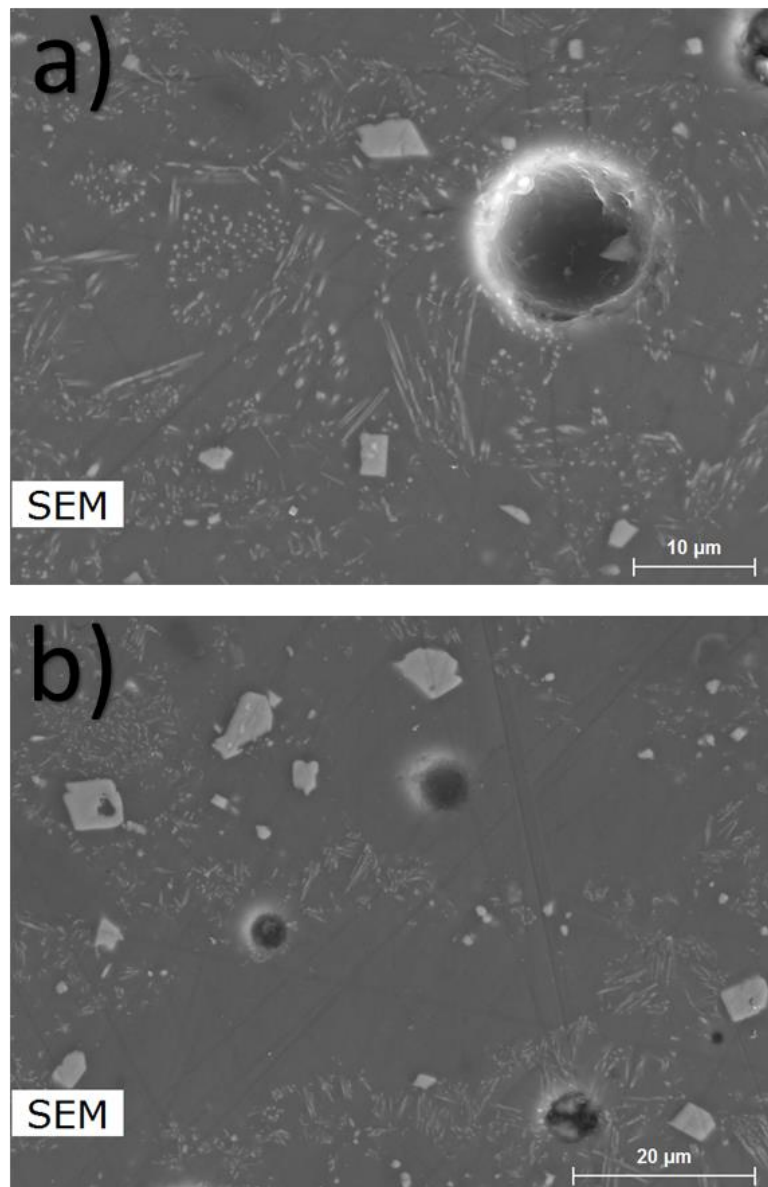


Figura 30 – Micrografias com foco em diferentes materiais dentro da matriz vítrea da amostra “2x”.

Devido à distribuição que estes cristais apresentam na matriz, podem ser a causa do defeito, ou seja, o que está a causar as zonas brancas ao olho humano. O tamanho e a

forma destes cristais faz com que estes estejam distribuídos na matriz em zonas circulares (figura 29). Esta distribuição promove o aparecimento de zonas brancas como se vê nas figuras 20 e 21. A forma agulhar dos cristais, quando aleatoriamente orientados e devido à elevada área superficial específica, promove a projeção de zonas cheias no vidro ao olho humano.

Das micrografias da figura 30 foram feitos mapas de EDS para se identificar os elementos químicos presentes nestes cristais (figura 31). Nesta é identificada a presença dos elementos silício, alumínio, zinco, cálcio, zircónio, praseodímio e bário. Destes elementos químicos, aqueles identificados como estando presentes nos cristais são o zircónio e o praseodímio. Os mapas de análise específica destes elementos químicos são mostrados na figura 32.

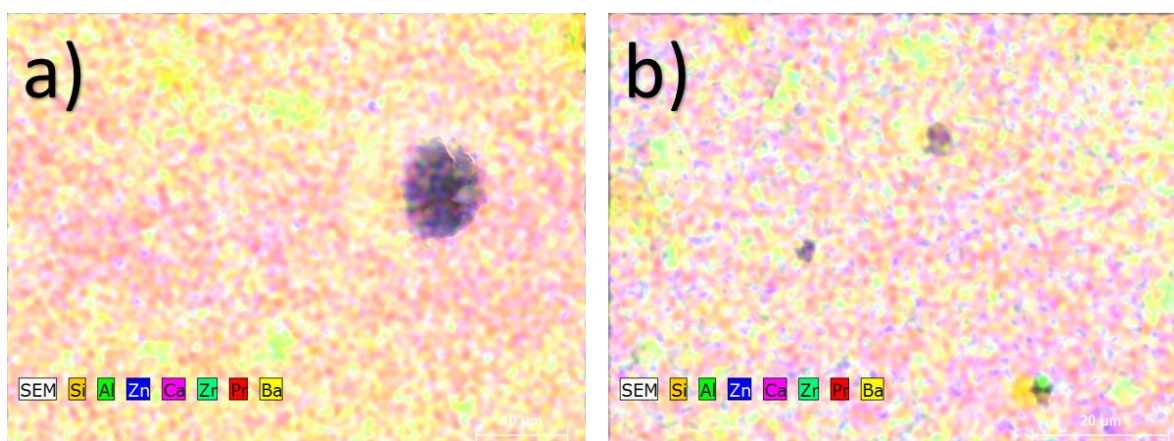


Figura 31 - Mapas de análise química local das micrografias da amostra “2x” com identificação dos elementos químicos Si, Al, Zn, Zr, Ca, Pr e Ba.

O zircónio, na forma de zircónia (óxido de zircónio) ou de zircão (silicato de zircónio), é o elemento opacificante usado para os vidrados da série SPOONY, segundo o fornecedor do vidro. O efeito opaco é criado pela presença de materiais, à superfície de um vidro, que impeçam a reflexão da luz (figura 9). As referências em estudo têm como compostos (fritas + aditivos) aplicadas os chamados “meios-vidros”, vidrados que não são nem completamente transparentes nem opacos. Isto permite obter um vidro brilhante mas que não seja completamente transparente. O praseodímio é um elemento muito usado na coloração de vidrados para a indústria cerâmica, conferindo a cor amarela do tipo canário. Sendo o corante amarelo o corante em maior quantidade na referência R661 SNUG, segundo a empresa, e estando presente praseodímio nas partículas cujo hábito cristalino é poliédrico, foi descartada a contribuição das partículas poliédricas no desenvolvimento do defeito. As partículas que contêm o praseodímio

também contêm zircônio. Grande parte dos pigmentos são materiais com uma estrutura cristalina estável à temperatura de queima dopados com íons cromóforos. Foi realizada uma difração de raios X ao corante amarelo para confirmar se a estrutura transportadora dos íons de praseodímio tem como base a zircônia ou o zircão. O difratograma é mostrado na figura 33.

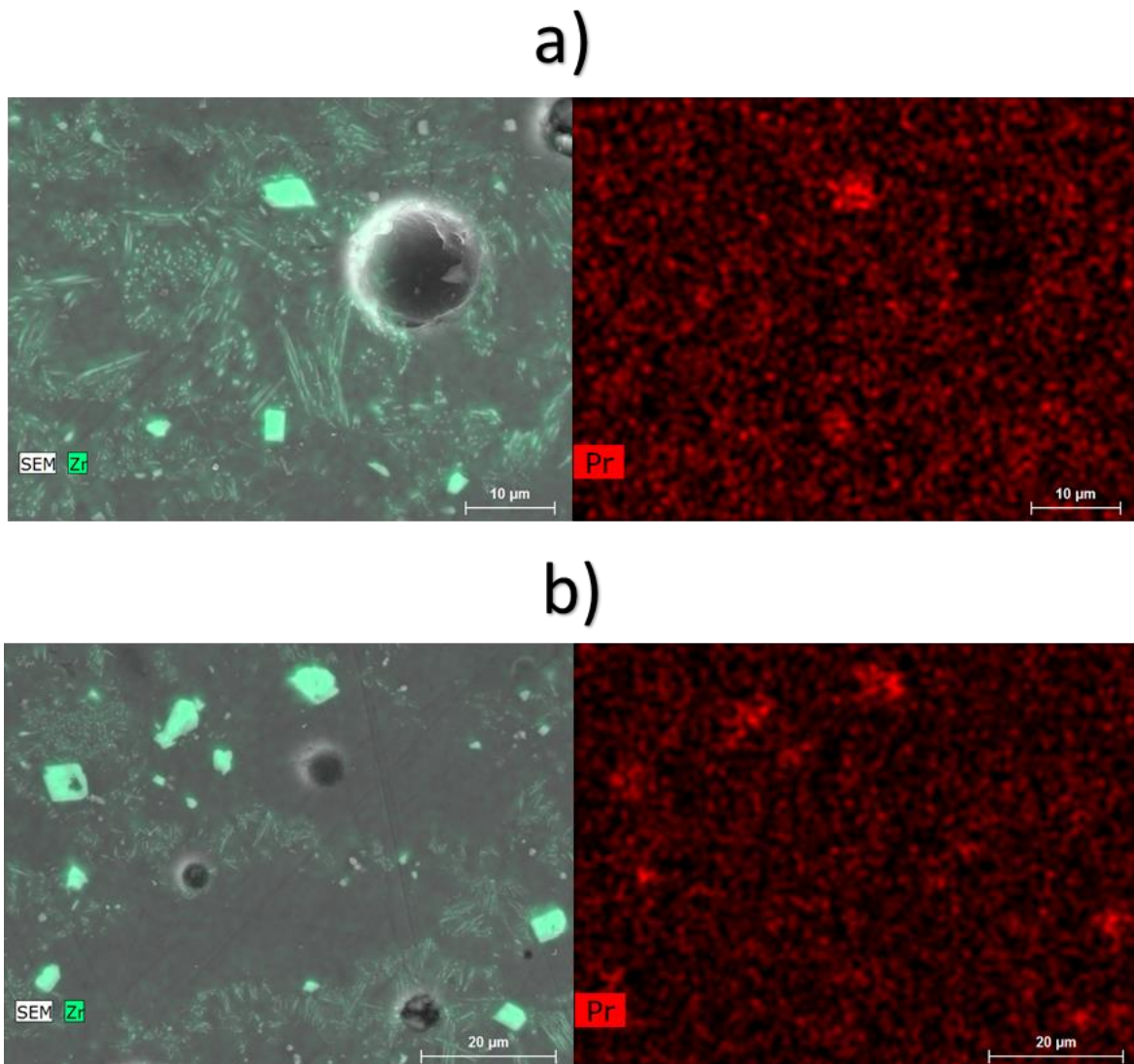


Figura 32 – Análise química por EDS do vidro da amostra "2x", com identificação dos elementos Zr e Pr.

Como se pode observar nesta figura, o corante amarelo apresenta como estrutura cristalina o zircão e a zircônia. Sendo estas as partículas que conferem a componente amarela na cor do vidrado, tendo em conta que o defeito aparece com a nucleação e crescimento de uma fase branca e que não há evidência da coalescência destas partículas nestas micrografias, talvez estas não tenham influência no desenvolvimento do defeito.

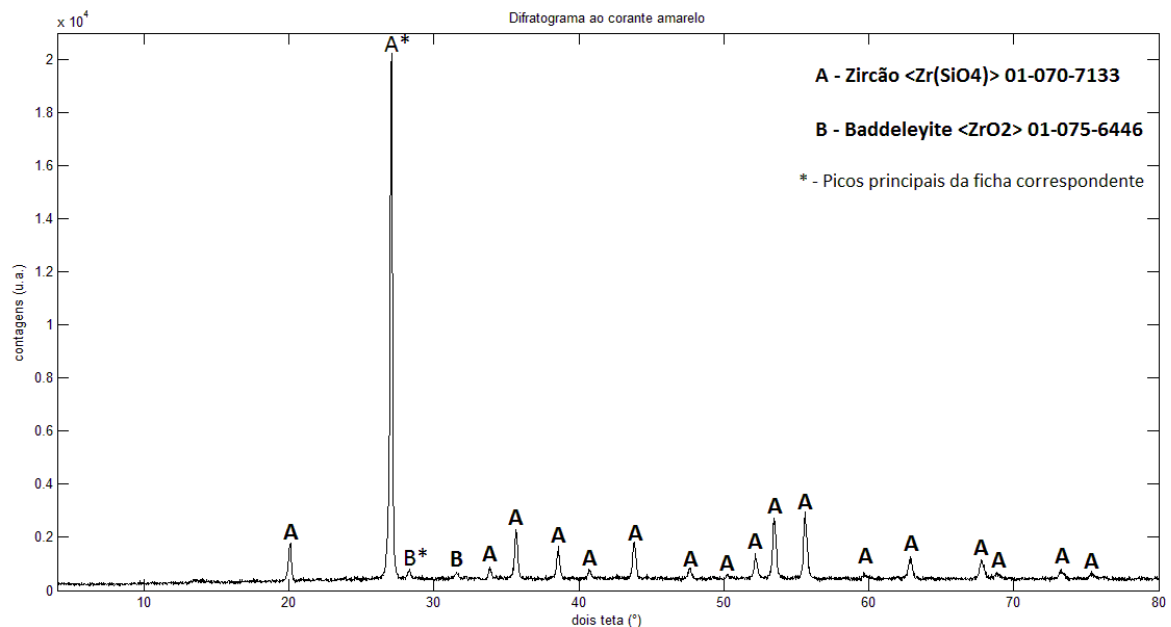


Figura 33 – Difratograma do corante amarelo usado na referência R661 SNUG onde foram identificadas as fases cristalinas do zircão e da zircónia.

Como foi dito anteriormente, a amostra R661 1100 °C também foi analisada por SEM e EDS. Essa amostra, ao olho humano, apresenta um aspeto superficial diferente do que as peças de fábrica. Essa diferença pode ser descrita como as peças produzidas na Universidade apresentarem uma superfície do tipo mate enquanto que as peças de fábrica serem do tipo brilho. Devido a essa diferença, decidiu-se analisar esta amostra e tentar observar a razão para a diferença. A figura 30 mostra essas micrografias.

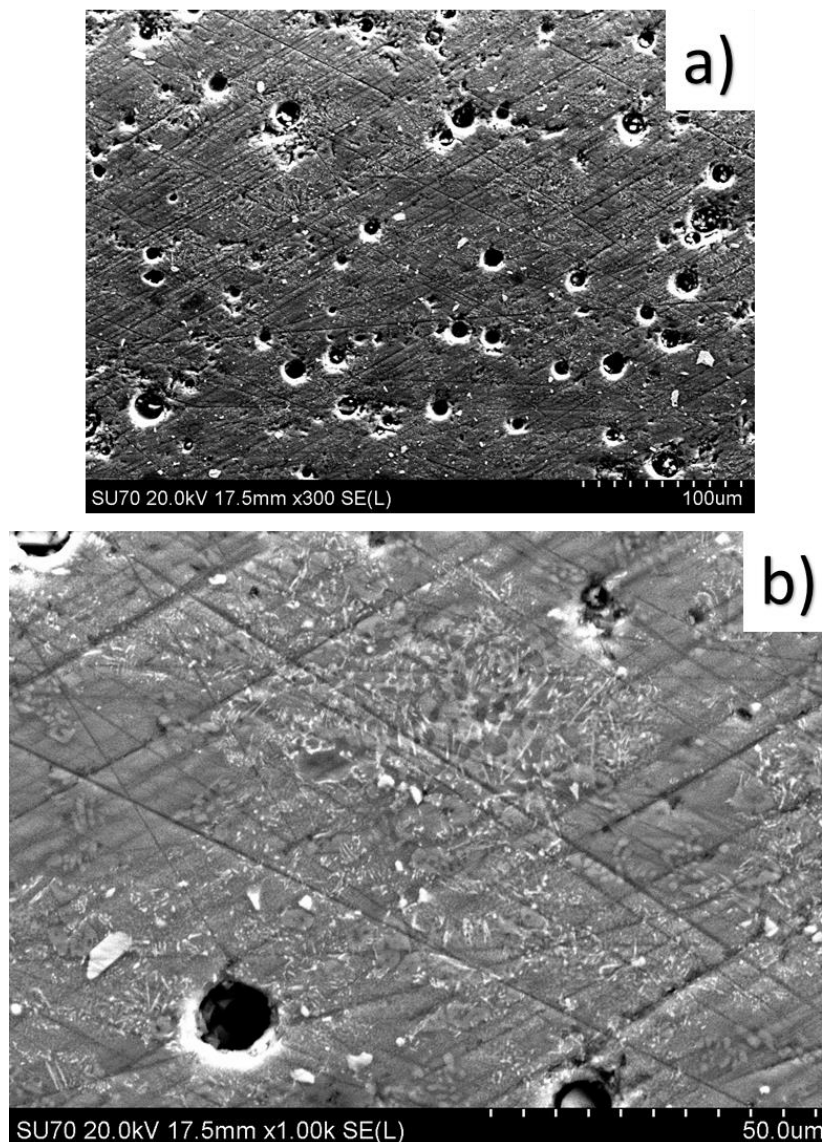


Figura 34 – Micrografias de seção da amostra R661 1100 °C onde é possível observar zonas claras no vidrado em (a) e o hábito cristalino dos cristais em (b).

Tendo em conta estas micrografias, é possível afirmar, que a distribuição de zonas com cristais presentes é semelhante à da amostra “2x”. No entanto, segundo a micrografia b), o hábito cristalino destes cristais não é o de agulhas mas o de plaquetas. A diferença de área superficial exposta entre os dois hábitos cristalinos pode explicar a diferença na aparência do desenvolvimento de zonas brancas entre os vidrados.

Foram efetuadas análise químicas locais em duas zonas, uma delas numa zona aparentemente com cristais à superfície e a outra numa zona onde aparenta estar apenas matriz vítrea. As zonas onde foram feitas as análises químicas locais mostradas na figura 35.

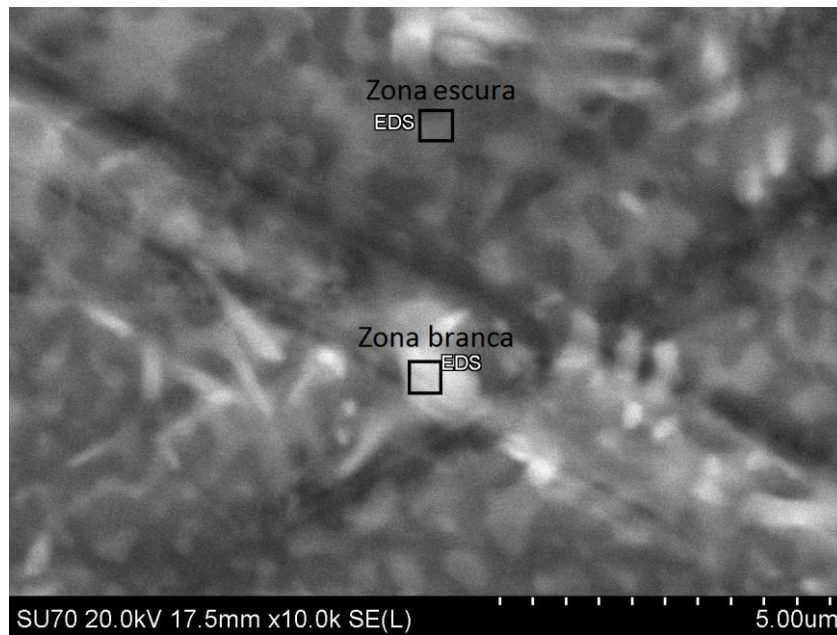


Figura 35 – Micrografia mostrando as áreas onde se efetuaram as análise químicas locais.

A zona mais clara em análise foi denominada de zona branca e a outra de zona escura. Os resultados das análises são apresentados nas figuras 36 e 37 e as percentagens atômicas nas tabelas 3 e 4.

Análise química local: zona branca

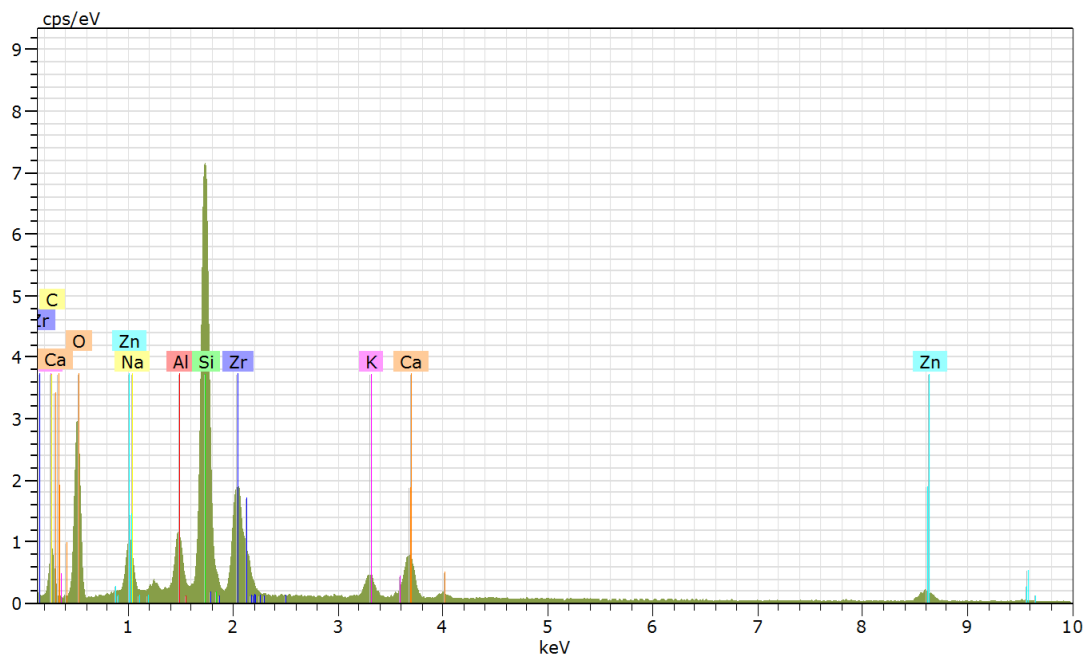


Figura 36 – Espectro resultante da análise química (EDS) à zona branca.

Tabela 3 – Percentagens atômica e de peso dos elementos identificados na análise química à zona branca.

Análise química local: zona branca		
Elemento (símbolo)	% peso	% atômica
Alumínio (Al)	2,34	2,05
Silício (Si)	16,37	13,83
Potássio (K)	2,74	1,67
Cálcio (Ca)	6,27	3,70
Zinco (Zn)	7,90	2,86
Zircônio (Zr)	15,97	4,15
Oxigênio (O)	48,41	71,74

Análise química local: zona escura

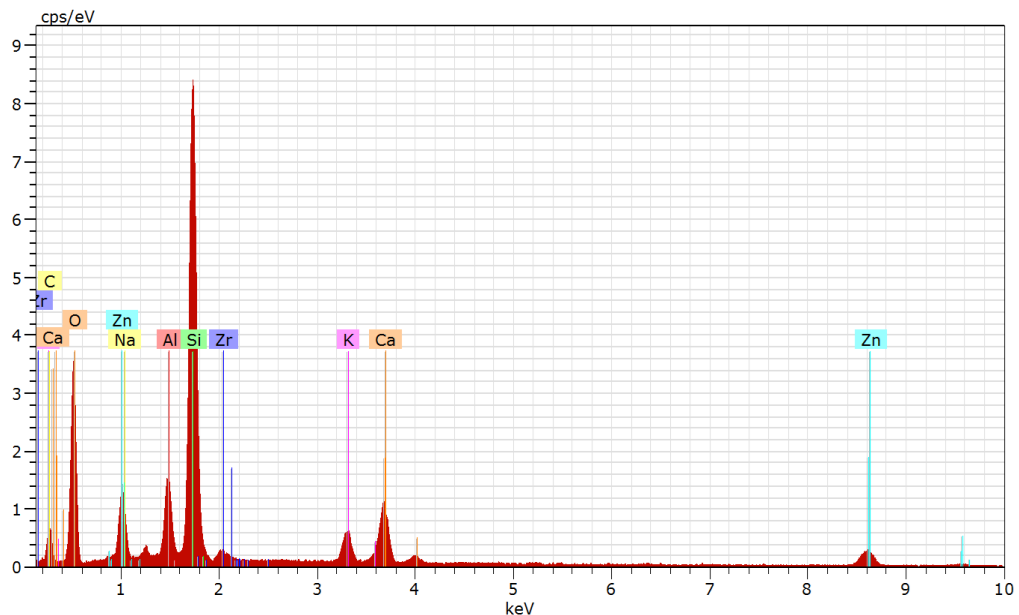


Figura 37 – Espectro resultante da análise química (EDS) à zona escura.

Tabela 4 – Percentagens atômica e em peso dos elementos identificados na análise química à zona escura.

Análise química local: zona escura		
Elemento (símbolo)	% peso	% atômica
Sódio (Na)	0,20	0,18
Alumínio (Al)	3,97	3,24
Silício (Si)	21,65	16,96
Potássio (K)	3,23	1,82
Cálcio (Ca)	7,61	4,18
Zinco (Zn)	11,20	3,76
Zircônio (Zr)	1,62	0,40
Oxigênio (O)	50,51	69,46

Ao analisar as figuras 36 e 37 e as tabelas 3 e 4 é possível verificar que as zonas esbranquiçadas das micrografias são ricas em zircônio, confirmando que a mudança de cor das amostras preparadas no laboratório também acontece devido a cristais ricos em zircônio. Na espectro da figura 36 é identificado o sódio. No entanto, o pico do sódio coincide com o do zinco e, tendo em conta a percentagem atômica apresentada na tabela 3, é possível descartar a sua presença nestes cristais. É no entanto importante referenciar a semelhante percentagem atômica de cálcio e zinco, devido à identificação de cristais ricos nestes elementos na discussão adiante. O espectro da figura 37 e a tabela 4 mostram os mesmos elementos discutidos anteriormente mas em proporções diferentes, devido à natureza da zona em análise. Trata-se de uma zona mais escura da micrografia, podendo estar a ser analisado algum cristal devido ao volume de interação do EDS, podendo estar presente zircônio no vidro (ainda dissolvido na matriz) ou no cristal.

Foi realizada uma difração de raios X a um bloco de frita cozida na Universidade (com uma maior percentagem de fase branca esperada) com o objetivo de identificar os cristais presentes na matriz após queima. O difratograma está exposto na figura 38.

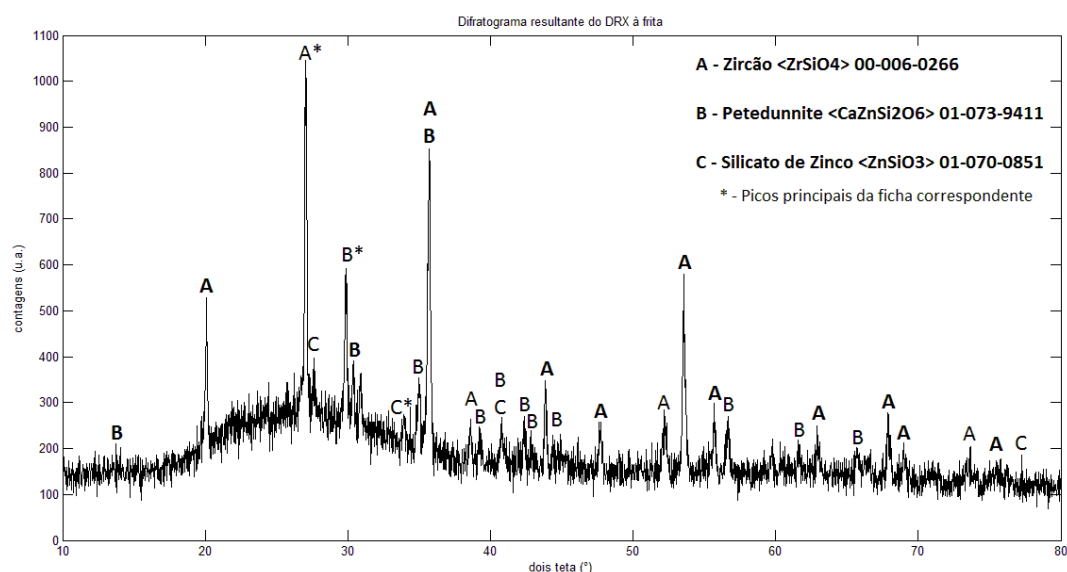


Figura 38 – Difratograma da frita cozida usada nas referências em estudo.

O difratograma mostra a presença do silicato de zinco, do zircão e da petedunnite (silicato de cálcio e zinco). Esta análise em conjunto com a análise química local de EDS confirma que os cristais responsáveis pelo defeito da destonificação, são constituídos pelos elementos silício, cálcio, zircônio e zinco.

Estando comprovada a presença de zircónio como um dos principais constituintes da fase branca e sendo este um importante opacificante, era importante determinar de que forma este estava a ser introduzido na composição do composto, isto é, se estava diluído na matriz do vidrado ou se eventualmente estava presente na forma cristalina. Para tal foi feita uma análise de raios X ao pó seco do composto usado nas referências em cru. O difratograma pode ser visto na figura 39.

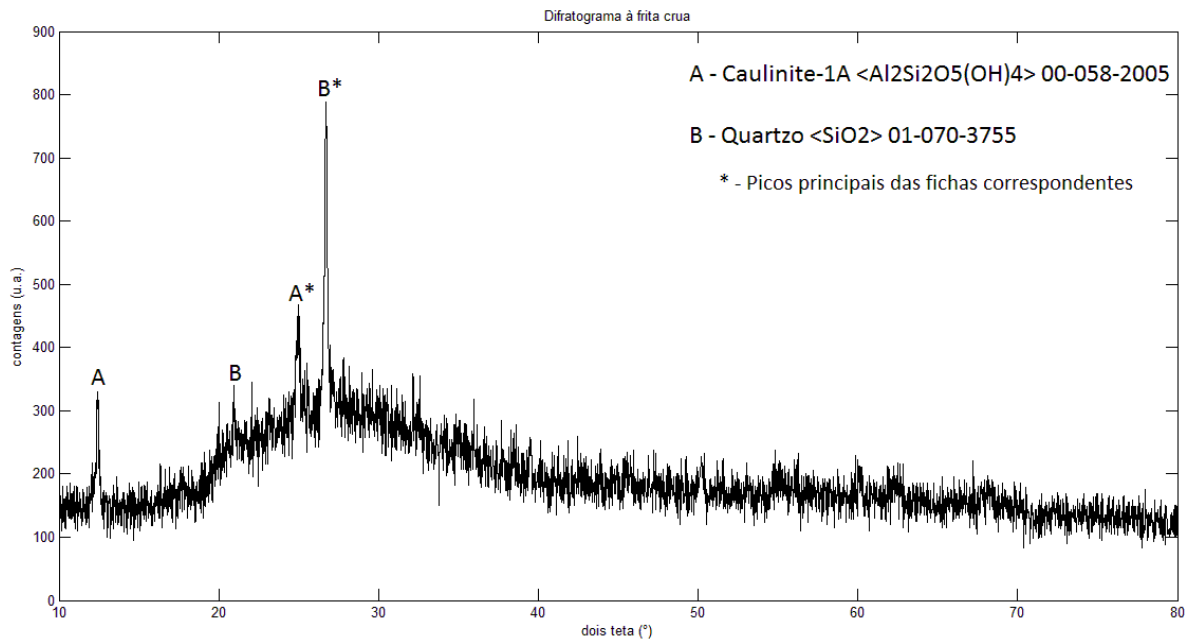


Figura 39 – Difratograma à frita crua usada nas referências em estudo.

Depois da associação de picos ao zircão e ao quartzo, pode afirmar-se que o zircónio está, na sua forma oxidada, diluído na matriz vítrea. Isto quer dizer que a fase branca se desenvolve durante a cozedura, algo comum numa estrutura metaestável como é um vidro [10].

De forma a identificar em que fase da cozedura (antes ou após o arrefecimento) os cristais se desenvolvem, foi realizado um ensaio térmico seguido de arrefecimento rápido por mergulho em água. Este tem como objetivo a paragem total de todas as reações e processos ocorrentes devido à temperatura de queima. O resultado do arrefecimento rápido é exposto na figura 40 assim como uma amostra de fábrica para uma rápida comparação. A amostra é denominada R661 1065 °C 15' pois o patamar de queima neste ensaio foi de 1065 °C durante 15 minutos, seguido do arrefecimento rápido.

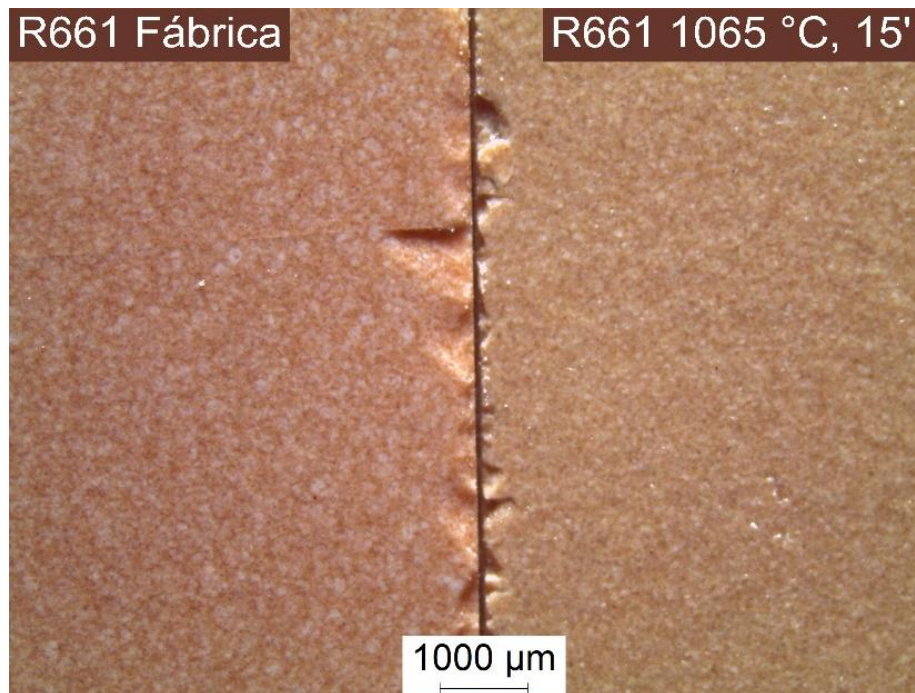


Figura 40 – Resultado do ensaio de arrefecimento rápido (à direita) e comparação com peça de produção (à esquerda). É mostrado que o desenvolvimento dos cristais acontece durante o aquecimento na cozedura.

Como se pode observar na figura 40, o desenvolvimento da fase branca é semelhante ao de uma peça de produção, significando que de facto o desenvolvimento desta ocorre no aquecimento do vidro e não durante o seu arrefecimento. Sendo os materiais vítreos, materiais metastáveis, assim que energia é fornecida ao sistema, neste caso na forma de calor, este tenderá para um sistema de menor energia livre. No caso das referências da série SPOONY, este sistema evolui para a precipitação de cristais de zircão e de petedunnite

Capítulo 5

Minimização do defeito: resultados e discussão

O objetivo do trabalho realizado no estágio passava pelo restauro da capacidade produtiva das referências da série SPOONY na Ceramic, através da minimização do defeito que está a causar a destonificação. Assim este capítulo reflete o trabalho desenvolvido com o objetivo de corrigir o defeito da destonificação tendo em conta as caracterizações efetuadas no capítulo anterior.

5.1. Distinção entre as referências da série SPOONY

A série SPOONY tem, no total, nove referências das quais três estão indicadas como problemáticas, isto é, sendo visível o defeito de destonificação. Foi feito o levantamento e comparação das composições de cada referência. Das nove referências que a série dispõe, uma delas tem como fornecedor de corantes e frita uma empresa diferente e por isso foi descartada da comparação, por não apresentar o defeito. O resultado da comparação é apresentado na tabela 5. Como discutido no capítulo anterior, o agente responsável pela destonificação está diluído na frita e por isso foi baseada a comparação nos compostos usados para a preparação dos vidrados.

Tabela 5 - Fritas usadas nos compostos de cada referência. Códigos a vermelho assinalam as referências problemáticas.

Referências separadas por fritas usadas	
Frita 425	Frita 426
R660	R662
R661	R663
R667	R664
R668	R666

As fritas que dão origem aos compostos usados nesta série, são as fritas com códigos denominadas 425 e 426. Sendo o defeito baseado na precipitação diferencial de cristais de opacificante, a presença da frita 425 em três de quatro referências pode indicar que seja esta a causa dos defeitos enquanto que a frita 426 não dá problemas. A referência *R660 STILLY* aparece na tabela 5 como não sendo problemática, no entanto não se pode descartar a hipótese que o defeito esteja presente. A figura 41 apresenta as cores de catálogo das referências que usam a frita 425 no seu composto.



Figura 41 - Cores de catálogo das referências da série SPOONY que usam a frita 425 na sua composição. [1]

Como se pode observar na figura 41, a cor da referência R660 é uma cor próxima do branco, enquanto as restantes referências são cores mais escuras. As cores mais escuras são naturalmente mais afetadas por um desenvolvimento de partículas de cor branca. No decorrer do estágio não houve produção da referência R660 mas a secção de 3º fogo da fábrica usou esta referência como base para decorações. Esta referência, no entanto, não pode ser usada no forno dedicado às decorações devido ao defeito da destonificação que ocorre naquele forno. O forno de secção de 3º fogo apresenta uma curva de cozedura cujo patamar é inferior em temperatura mas superior em tempo, para este formato, quando comparado com o forno de produção do revestimento. A etapa de decoração é realizada no forno de produção geral de revestimento da fábrica. O defeito não ocorre para as produções dessa referência no forno de revestimento mas para aplicações de decoração este acontece. A figura 42 expõe duas amostras da referência R660 onde é possível observar o defeito.

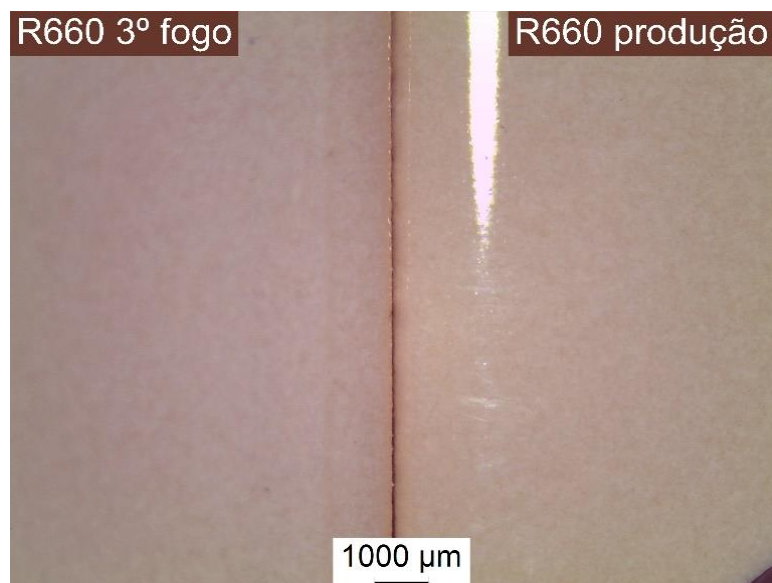


Figura 42 - Comparação entre uma amostra de produção e outra de decoração usando como vidro a referência R660. Observa-se a diferença na quantidade de fases brancas na amostra de 3º fogo dando origem a uma coloração branca.

A razão pela qual este vidro apenas aparenta ser afetado pelo defeito após cozedura de decoração está na diferença de energia transferida para a peça durante a cozedura. O ciclo térmico no forno de decoração é cerca de duas vezes superior em duração. Este aspeto aparenta permitir que o opacificante se desenvolva de maneira tal que um padrão beije-branco se torne um cinzento-branco.

Sendo as referências compostas por misturas de fritas, aditivos e corantes, descartou-se a possibilidade de o defeito ter origem nos aditivos ou corantes, discutido no capítulo anterior, restando as fritas. Sendo a frita 425 causadora do defeito e não ser esse o caso da frita 426, foram realizados dois ensaios com as duas fritas, um na mufla na Universidade e outro no forno da Ceramic. Os resultados são expostos nas figuras 43 e 44. A figura 43 mostra as amostras produzidas na Universidade e a figura 44 mostra as amostras cozidas na Ceramic.

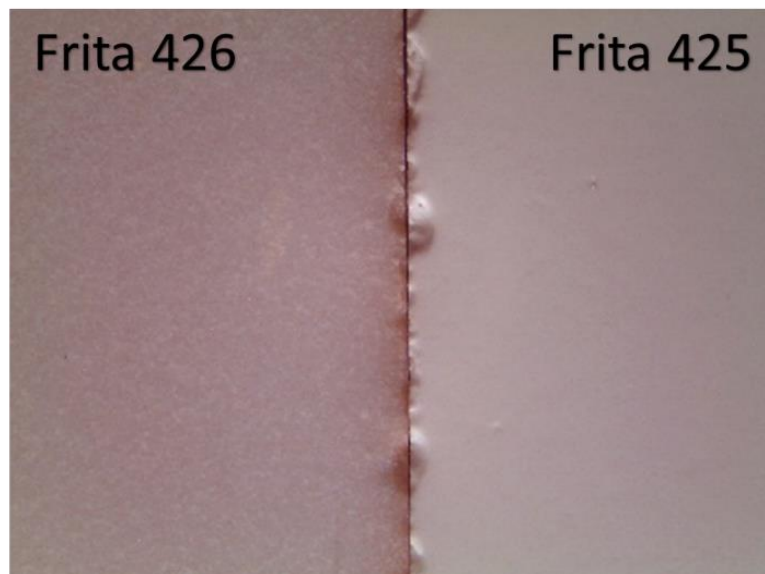


Figura 43 – Comparação entre as fritas 425 e 426 cozidas na Universidade. Observa-se o desenvolvimento da frita 425 para um vidrado mate enquanto que a frita 426 continua um vidrado brilhante.

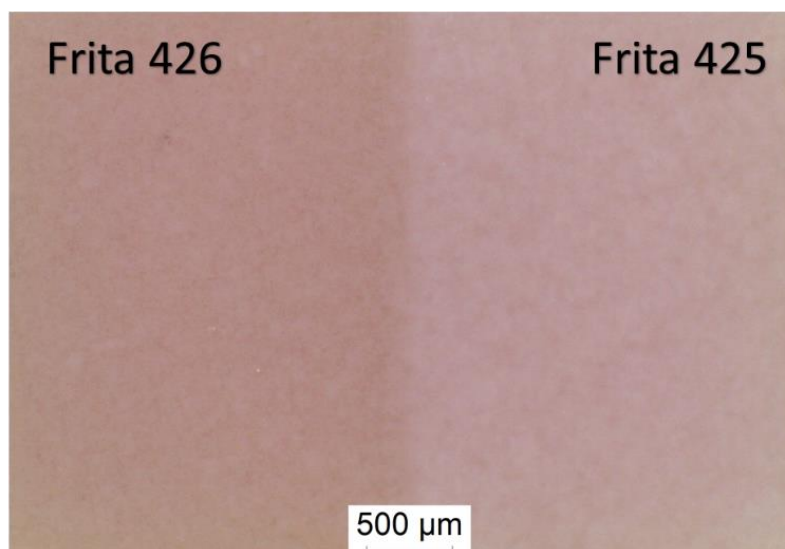


Figura 44 – Comparação entre as fritas 425 e 426 cozidas na Ceramic. Observa-se um desenvolvimento semelhante das fritas em termos de brilho mas o desenvolvimento das fases brancas é superior na frita 425.

Ambos os resultados mostram um desenvolvimento bastante distinto entre as duas fritas. A frita 425 quando cozida na Universidade assemelha-se a um vidro mate e não um vidro brilhante. Quando cozida na fábrica, a frita 425 mostra ter um desenvolvimento de fase branca muito superior ao da frita 426, razão pela qual a cor não é tão afetada nas referências que utilizem esta frita.

Quando comparadas, as fritas apresentam uma diferença na percentagem em peso de opacificante. A frita 425 apresenta 5 % de ZrO_2 em peso, enquanto que a frita 426 apresenta 1 % de ZrO_2 em peso (percentagens teóricas), informações dadas pelo fornecedor das mesmas.

Um dos objetivos do trabalho passa pela correção do defeito mantendo o padrão dos vidrados em análise. Isto significa que o desenvolvimento da fase branca terá que ser semelhante em toda a largura útil do forno e semelhante ao padrão produzido na fábrica. Sendo a percentagem mais baixa de opacificante (1% em peso) uma quantidade adequada para evitar que o defeito seja perceptível, tendo em conta a tabela 5, foram realizados ensaios onde se misturou pequenas quantidades da frita 426 na frita 425 de forma a reduzir-se a percentagem em peso de ZrO_2 nessas amostras. Foram realizados ensaios para 4,8; 4,6; 4,4; 4,2 e 4,0 % de ZrO_2 com as fritas não coradas. Os resultados são difíceis de apresentar na forma de imagem devido à cor branca ser semelhante quando vistas as amostras e, por isso, os melhores resultados (aqueles que apresentaram o mesmo tipo de desenvolvimento de fase branca) foram reensaiados com as fritas coradas. Esses resultados são mostrados na figura 45 (resultantes da ampliação da amostra mostrada na figura 17). As imagens desta figura estão representadas como a comparação entre uma peça de produção da referência *R661* e um novo vidrado com uma nova percentagem teórica de ZrO_2 .

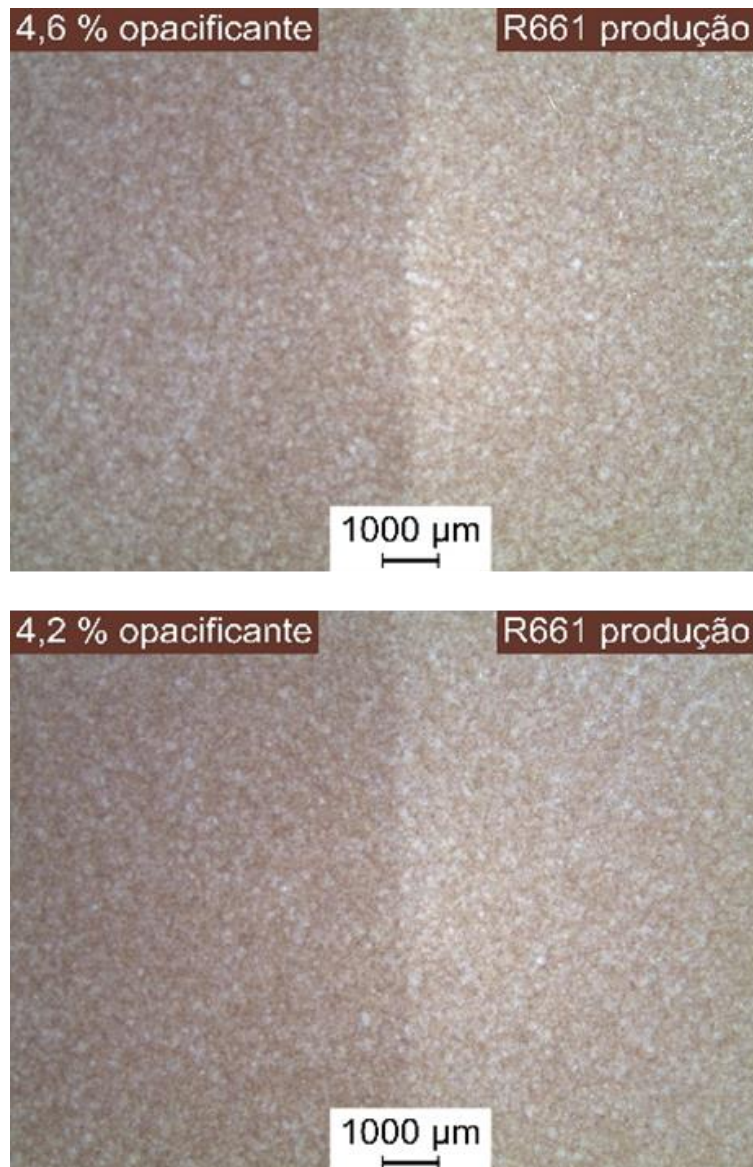


Figura 45 – Ensaio determinadores da percentagem de opacificante máxima a retirar à referência de forma a manter o padrão. Observa-se que o desenvolvimento da fase branca para ambas as amostras é semelhante à peça de referência.

Na peça no qual foram ensaiados estes vidrados, estavam três vidrados com as percentagens de opacificante de 4,6, 4,4 e 4,2 % em peso. A suspensão de vidrado com 4,4 % em peso de ZrO_2 foi aplicada de forma incorreta e não é mostrado esse resultado neste trabalho. Sendo o objetivo deste ensaio descobrir qual a oscilação máxima permitida para simular o aspeto de uma peça de produção ao olho humano, ambas as amostras da figura 45 aparentam ter o mesmo desenvolvimento de fases brancas. Apesar de o desenvolvimento de fases brancas ser a mesma, há diferenças na cor, ao olho humano, do novo vidrado, no caso do 4,2 % de opacificante. A cor da referência R661 é mais escura usando a frita 426. É plausível que uma diferença composicional das fritas dê origem a diferentes diluições dos corantes para a mesma temperatura.

Tendo visto que a melhor das duas amostras para ensaiar no forno da Ceramic seria a amostra com 4,6 % de opacificante, foi novamente realizado um ensaio no forno de revestimento com esse vidrado alterado mas desta vez posta uma amostra no centro do forno e outra na lateral do forno. O resultado é mostrado na figura 46.

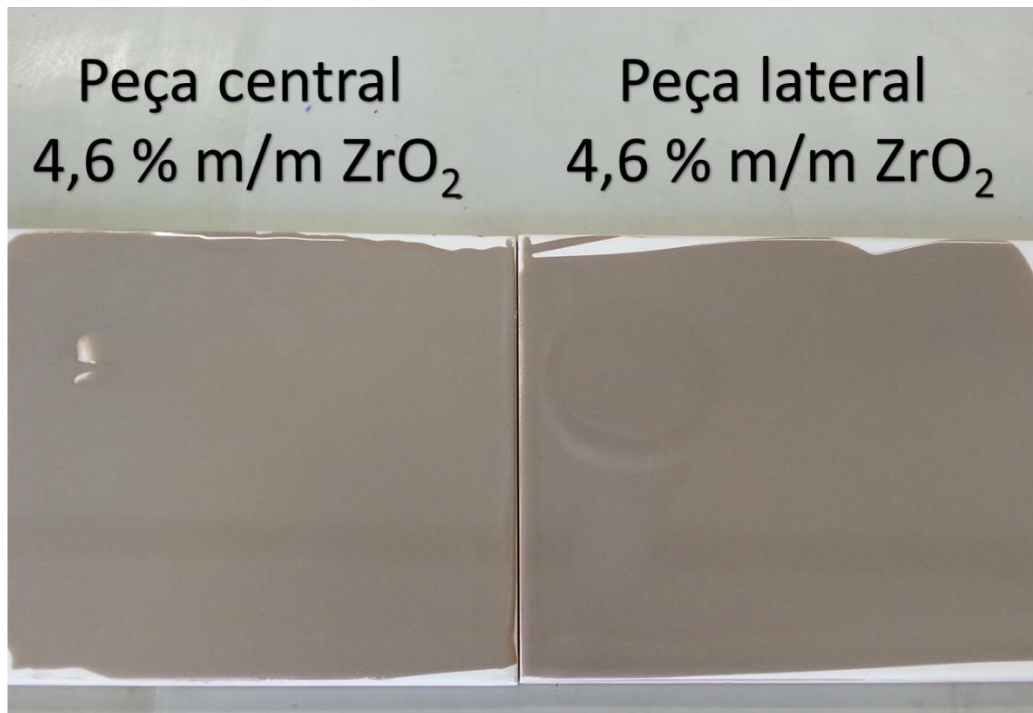


Figura 46 – Ensaio do vidrado com 4,6 % em peso de opacificante. Estão representadas as peças cozidas na zona central e lateral do forno de rolos. Verifica-se que a redução da percentagem de opacificante é insuficiente para corrigir o defeito e que este permanece após queima.

A redução máxima de opacificante, de forma a manter o desenvolvimento das fases brancas, resulta na permanência do defeito após queima. Este resultado é indicador de que qualquer alteração feita à composição química dos vidrados que não altere a estabilidade do opacificante às temperaturas de queima, não permitirá manter o padrão ao querer corrigir-se o defeito. Desta forma, resta alterar as condições às quais o material é sujeito durante a queima.

5.2. Propostas de minimização do defeito

Até ao momento do término do estágio não houve mais nenhuma produção de referências da série. Por isso, não foi possível testar nenhuma alteração química no vidro ou nas condições de queima.

Do ponto de vista acadêmico haveria duas formas de resolver o defeito da destonificação:

- passar a produzir as quatro peças em falta por frente com um vidrado com uma maior percentagem de opacificante, ajustando a cor do vidro ao padrão.
- passar a produzir as quatro peças com uma maior gramagem de vidrado de forma a aumentar a percepção de zonas brancas de forma a obter-se o padrão.

Ambas as hipóteses, à partida, resultariam no objetivo pretendido. No entanto, tendo em conta a realidade industrial, estas hipóteses não seriam possíveis de implementar devido à natureza da automatização do processo produtivo. As peças, após a linha de vidragem são levadas a uma máquina que as carrega para uma vagona, com vários andares de capacidade. Esta vagona é descarregada à entrada do forno, andar a andar, para uma linha que vai alimentar este. Existe apenas uma linha que descarrega as vagonas. Diferentes produções implicaria diferentes linhas de vidragem, o que implicaria diferentes vagonas a serem descarregadas para ser criada uma frente de produção no forno, o que não é possível sem que duas vagonas sejam descarregadas ao mesmo tempo, dando origem a muitas zonas sem material no forno com o decorrer do tempo.

Tendo em conta que uma alteração na composição não garante que as peças cozam sob condições aparentemente diferentes, seria necessário atuar no forno. É no forno que está a ocorrer a diferenciação de energia transferida para a peça. Neste, os queimadores são responsáveis pelo aquecimento do ar nas zonas de queima. No entanto, os queimadores projetam a chama para a zona central do forno, deixando as laterais mais frias (uma diferença de 4 °C na temperatura de anel).

O forno, no qual as peças cozem, tem no total 166 queimadores dos quais 92 compõe as zonas da curva de cozedura inferior do forno. Destes 92 queimadores, por cada zona distinta do forno existem 4 queimadores do tipo “RAY”. Estes queimadores apresentam uma diferença em relação aos queimadores convencionais, onde a chama não é projetada para o centro do forno mas é quebrada ainda dentro da câmara de combustão, aquecendo a parede do forno onde está instalado. Como a precipitação dos cristais dá-se antes do arrefecimento do vidrado é possível que, caso se coloquem estes queimadores distribuídos entres as zonas das curvas inferior e superior de cozedura, que se homogeneíze o grau de cozedura das peças ao longo da largura do forno. Uma outra possível alteração seria a mudança de quantidade de ar ou gás debitada em alguns dos queimadores convencionais para que a chama destes lambeasse zonas mais laterais do forno e não apenas as zonas centrais.

Embora o defeito possa ser corrigido tomando uma das sugestões acima mencionadas, no momento em que se retirassem algumas fontes de calor no forno (chamas que lambem a zona central), a quantidade de gás necessária para se atingir a curva de cozedura alvo poderá aumentar, podendo levar a um aumento do consumo total de gás por produção.

Capítulo 6

Conclusões do estágio e trabalho futuro

O estágio decorreu na unidade industrial de Ílhavo da Aleluia Cerâmicas, S.A. e provou ser uma experiência com mais-valias a todos os níveis. Desde a aprendizagem com as pessoas até aos pequenos momentos de confraternização com as mesmas. O dia-a-dia produtivo ensina a colocar as prioridades na qualidade de produção e acima de tudo na gestão da forma como a qualidade é atingida.

O defeito em análise foi apresentado como uma diferença de tom entre peças cozidas na zona central e peças cozidas nas zonas laterais do forno da empresa. Num conjunto de nove tipos de vidrados diferentes, dentro da mesma série de produtos, o defeito estaria a ocorrer em apenas três destes vidrados. Trata-se de uma série de produtos de um único formato, 20x50, cozido a 1150 °C num ciclo cuja duração é de 60 minutos.

Através de espectroscopia de dispersão de eletrões e de difração de raios X, foi possível identificar o principal elemento presente nestas fases brancas, o zircónio, que estas fases eram cristalinas e que estavam presentes na forma de zircão e de petedunnite, um silicato de zinco e cálcio. Foi confirmado por difração de raios X que o zircão não está presente numa fase anterior à queima e que se desenvolve durante esse processo. Foram conduzidos ensaios que mostraram que a precipitação desses cristais se dá anteriormente ao arrefecimento e que o defeito tem como origem uma diferença de quatro graus no grau de cozedura (anel de Buller).

Quanto aos objetivos propostos, o defeito foi identificado e caracterizado, sendo atribuída a sua origem à precipitação de cristais de zircão (ZrSiO_4), assim como cristais de petedunnite ($\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$). Não foi possível corrigir o defeito mantendo o padrão, mas sugestões foram propostas tendo em vista uma possível alteração da condição de queima das peças.

A alteração das condições de queima das peças passa por uma atuação no forno, não na preparação destas. O forno em questão tem 166 queimadores no total, dos quais 92 compõe as zonas da curva de cozedura inferior, onde em cada zona, quatro destes são do tipo “RAY”. Como o problema pode ser resumido na diferença de energia transferida para as peças ao longo da largura do forno, caso estes queimadores também estivessem distribuídos na curva de cozedura superior, as paredes do forno libertariam calor para o vidrado, num possível equilíbrio entre o energia transferida para as peças centrais e laterais. Caso a alteração na distribuição dos queimadores não seja aplicável, outra alteração possível passa pela diminuição do alcance da chama de alguns queimadores nas zonas do forno onde a temperatura esteja acima dos 950 °C, temperatura para o qual

o vidro começa a maturar. O calor da chama é transportado no sentido em que esta é projetada e se o alcance fosse diminuído em alguns dos queimadores, é plausível que a diferença entre energia absorvida pelas peças centrais e laterais fosse atenuada.

Tendo em conta as sugestões acima mencionadas, um possível trabalho futuro seria o estudo do perfil térmico do forno em toda a sua largura desde a entrada à saída deste, antes e depois de efetuar alterações às condições de queima das peças. O levantamento dos dados térmicos poderia ser efetuado com o uso de uma cana pirométrica dentro dos rolos do forno.

Referências Bibliográficas

- [1] Aleluia Cerâmicas, S.A.. Área respetiva à unidade industrial de Ílhavo. [Em linha] [Consult. 21 Nov. 2014] Disponível em WWW:<URL:<http://www.aleluia.pt/>>
- [2] Fonseca, A. T. - Tecnologia do Processamento Cerâmico. Universidade Aberta, 2000
- [3] OLIVEIRA, H. J. e LABRINCHA, J. A. Esmaltes e engobes para monoporosa. **Cerâmica Industrial** vol. 2, nº 7 (2002)
- [4] European Commission. Reference Document on Best available techniques in the Ceramic Manufacturing Industry. European Commission, 2007
- [5] Ferreira, A. F. S. (2011). Análise de defeitos em vidrados de pavimento. Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, Portugal
- [6] Southern Art Ceramics. Claywork for Architecture and Design. [Em linha] [Consult. 8 Jan. 2015] Disponível em WWW: <URL:<http://www.southernartceramics.com/blog/peter-kroll-designer-tiles-a-tile-manufacturing-plant-and-business-located-in-johannesburg-south-africa-for-sale/>>.
- [7] Etroprosto.ru. Porcelain stoneware: How it is produced – a report from the factory. [Em linha] [Consult. 1 Jan. 2015] Disponível em WWW: <URL:http://etoprosto.ru/en/articles/porcelain_stoneware_how_it_is_produced__a_report_from_the_factory/>
- [8] Asociación Técnicos Cerámicos (Castellón) – Tecnología de la fabricación de azulejos. IMPIVA, 1990
- [9] SÁNCHEZ. E. Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**. Vol. 2 nº 3. (1997)
- [10] William D. Callister, Jr. – Fundamentals of Materials Science and Engineering. 5ª ed. EUA, 2001. ISBN 0-471-39551-X
- [11] Department of Earth Science. UC Santa Barbara. Introduction to Thermodynamics. [Em linha] [Consult. 20 Jun. 2015] Disponível em WWW: <URL:<http://www.geol.ucsb.edu/faculty/hacker/geo124T/lecture.html/>>

[12] MELCHIADES, F. G., ROVERI, C., SOTÉRIO, J., SILVA, L. L. e BOSCHI, A. O. Estabilidade das dimensões e do formato de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**. Vol. 6, nº 6 (2001)

[13] Lopes, V. E. A. (2012). Desenvolvimentos recentes na normalização de revestimentos cerâmicos, colas e argamassas de juntas. Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, Portugal

[14] EARL, D. A. e CLARK, D. E. Efeitos da composição da frita sobre o desenvolvimento da cor em esmaltes de monoporosa com zircónio-vanádio. **Cerâmica Industrial**. Vol.6 nº 1 (2001)